



Understanding of the structure of perfluorinated sulfonic membranes for fuel cell

Eddy Moukheiber

► To cite this version:

Eddy Moukheiber. Understanding of the structure of perfluorinated sulfonic membranes for fuel cell. Material chemistry. Université de Grenoble, 2011. English. NNT: . tel-00873025

HAL Id: tel-00873025

<https://theses.hal.science/tel-00873025>

Submitted on 15 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Eddy Moukheiber

Thèse dirigée par **Lionel Flandin** et
codirigée par **Corine Bas**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**
dans l'**École Doctorale I-MEP2**

Compréhension par établissement de courbes d'étalonnage de la structure des membranes perfluorées sulfoniques pour pile à combustible

Thèse soutenue publiquement le **5 juillet 2011**
devant le jury composé de :

Mme. Nicole Alberola

Professeur, LEPMI, Membre

M. Bruno Ameduri

Directeur de recherche, ICG, CNRS-ENSCM, Rapporteur

Mme. Corine Bas

Professeur, LEPMI, Membre

M. Eric Claude

Directeur technique, Axane, Membre

M. Vito Di Noto

Professeur, Université de Padoue, Rapporteur

M. Lionel Flandin

Professeur, LEPMI, Membre

M. Matthias Gebert

Business Development Manager, Solvay Speciality Polymers, Membre





Remerciements

Je tiens à saluer ici les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail de thèse de doctorat.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à mes directeurs de thèse, Professeur Corine Bas et Professeur Lionel Flandin, qui m'ont proposé le sujet de thèse et qui m'ont encadré tout au long de ces années d'étude. Je salue leur appui scientifique et la confiance qu'ils m'ont témoignés durant toute la durée de cette thèse. J'adresse ma reconnaissance également au Professeur Nicole Alberola, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire et pour ses encouragements.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à mes rapporteurs de thèse, le Professeur Vito Di Noto et le Directeur de Recherche Bruno Ameduri et aux autres membres du Jury, Docteur Matthias Gebert et Docteur Eric Claude d'avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse et pour avoir critiqué les aspects négatifs et plus encore les aspects positifs.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans l'aide des différents financeurs (Assemblée des Pays de Savoie APS et l'agence nationale de la recherche ANR) et sans le soutien matériel de certains industriels. Ma gratitude s'adresse à Matthias Gebert de Solvay Speciality Polymers et Christine Hamon de Solvicore pour avoir fourni les membranes indispensables à l'étude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe Projet MDM/ H₂E et en particulier Elisabeth, Johan, Nicolas, Marion, Audrey, Christine et Thomas pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude et les nombreuses discussions que nous avons eu dans le domaine des piles à combustible.

Je tiens aussi à remercier l'ensemble du personnel de l'IUT et tous les membres du LMOPS, anciens et actuels, pour leur précieuse aide et pour cette ambiance conviviale qui m'a permis de finaliser cette thèse dans d'excellentes conditions. Une pensée particulière va pour :

- Christiane, Martine, Anne-Claude et Catherine pour leur gentillesse et leur aide dans les très (trop) nombreuses démarches administratives
- Nadège, Vincent, Nico C. pour leur disponibilité, les conseils techniques et leur aide dans les différents TPs.
- L'équipe pile ou "the dream team" pour leur coup de main précieux sur le plan théorique et pratique de mon étude. Grâce à vous, la pile à combustible n'aura plus de secrets (ou

peu).

- Géraldine, Nico L., Julien, Greg, Tarek et Sudharsan, nos ancêtres et mentors, qui nous ont bercé de conseils et d'encouragements dans notre stade précoce de thèse.
- Anthony et Gilles, plus que des collègues, de vrais amis avec qui j'ai eu la joie de partager des moments inoubliables. Les sessions de guitares, les concerts, les soirées et plein d'autres choses. Merci aussi d'être là dans les moments difficiles.

Merci aussi aux autres thésards et stagiaires qui ont rythmé ma vie chambérienne diurne et nocturne.

Je clos enfin ces remerciements en dédiant cette thèse de doctorat à mes parents, à mon frère, à la famille et aux ami(e)s que j'ai eus la chance d'avoir à mes côtés et qui m'ont toujours soutenu tout au long de ces années de travail.

*"Ce qui se conçoit bien s'énonce
clairement et les mots pour le dire arrivent aisément"*

Nicolas Boileau (1674)

*"Oui, mes amis, je crois que l'eau sera un jour
employée comme combustible, que l'hydrogène et l'oxygène, qui la constituent,
utilisés isolément ou simultanément, fourniront une source de chaleur et de
lumière inépuisables et d'une intensité que la houille ne saurait avoir"*

Jules Verne (1874) « L'île mystérieuse » chapitre 11

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION	- 1 -
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	- 5 -
<i>I. Généralités sur la pile à combustible type PEMFC</i>	<i>- 6 -</i>
I.1 Principe de fonctionnement	- 6 -
I.2 Caractéristiques du matériau de cœur de pile	- 7 -
I.2.1 Les plaques bipolaires	- 7 -
I.2.2 Couches de diffusion de gaz	- 9 -
a) Les supports poreux	- 10 -
b) L'agent hydrophobe	- 11 -
I.2.3 Les électrodes ou couches actives	- 11 -
a) Le catalyseur	- 12 -
b) Le polymère électrolyte	- 13 -
I.2.4 La membrane	- 13 -
<i>II. Les membranes perfluorées sulfoniques (SO₃H)</i>	<i>- 15 -</i>
II.1 Les différents types de membranes et structure chimique	-15 -
II.1.1 Les membranes perfluorées sulfoniques non renforcées	- 16 -
a) Les membranes à longues chaînes latérales (LSC)	- 16 -
b) Les membranes à courtes chaînes latérales (SSC)	- 16 -
II.1.2 Les membranes perfluorées sulfoniques renforcées	- 17 -
II.1.3 Les membranes à base de copolymères VDF, HFP et monomères fluorosulfoniques	- 19 -
II.1.4 Les membranes perfluorées sulfoniques réticulées	- 19 -
II.1.5 Les membranes perfluorées sulfoniques composites	- 20 -
II.2 Fabrication des membranes et prétraitement	- 21 -
II.2.1 Méthode d'extrusion	- 21 -
II.2.2 Méthode coulé/évapouré	- 22 -
II.3 Propriétés des membranes perfluorées sulfoniques	- 23 -

II.3.1	Analyse morphologique	- 23 -
II.3.2	Diffusion de l'eau et du proton	- 25 -
a)	Capacité de sorption	- 25 -
b)	Nature de l'eau	- 26 -
c)	Conductivité protonique	- 29 -
II.4	Propriétés thermiques	- 31 -
II.4.1	Stabilité thermique	- 31 -
II.5	Relaxations en DMA	- 33 -
II.6	Propriétés mécaniques	- 37 -
<i>III. La pollution cationique dans les systèmes pile</i>		- 39 -
III.1	Origine de la pollution cationique	- 39 -
III.2	Effet de la pollution cationique sur les performances des systèmes PEMFC (<i>in-situ</i>)	- 40 -
III.2.1	Méthodes de caractérisation des AME en système	- 40 -
a)	Courbes de polarisation	- 41 -
b)	Caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	- 42 -
III.2.2	Les différents polluants et leur effet sur les performances en pile	- 43 -
a)	Ion Ammonium (NH_4^+)	- 44 -
b)	Ions alcalins et alcalino-terreux	- 45 -
c)	Les produits de la corrosion	- 47 -
<i>IV. Conclusion</i>		- 49 -
<i>Références</i>		- 51 -
CHAPITRE II: MATERIAUX & METHODES EXPERIMENTALES		- 61 -
<i>I. Matériaux</i>		- 61 -
I.1	Membranes commerciales	- 61 -
I.2	Couches protectrices et régénération	- 63 -
I.3	Définition de l'état humide et de l'état sec	- 63 -
I.4	Membranes échangeuses de cations M^{n+}	- 64 -
<i>II. Techniques expérimentales</i>		- 65 -
II.1	Caractérisations chimiques	- 65 -

II.1.1	Analyses chimiques élémentaires	- 65 -
II.1.2	Dosage des groupements sulfoniques/capacité d'échange ioniques (CEI)	- 66 -
II.1.3	Analyses par dispersion de rayonnement X (EDX)	- 67 -
II.1.4	Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN)	- 68 -
II.1.5	Spectroscopie Infrarouge (FTIR)	- 69 -
II.2	Caractérisation microstructurale et propriétés	- 73 -
II.2.1	Diffraction des rayons X (DRX)	- 73 -
II.2.2	Spectrométrie Mécanique Dynamique (DMA)	- 73 -
II.2.3	Analyses thermogravimétriques couplée spectroscopie de masse (ATG/SM)	- 75 -
II.2.4	Conductivité	- 77 -
	<i>Références</i>	- 79 -
CHAPITRE III INVESTIGATION OF IONOMER STRUCTURE THROUGH ITS DEPENDENCE ON ION EXCHANGE CAPACITY (IEC)		-81 -
I.	<i>Abstract</i>	- 83 -
II.	<i>Introduction</i>	- 84 -
III.	<i>Experimental</i>	- 86 -
III.1.	Commercial materials	- 86 -
III.2.	Membrane characterizations	- 86 -
III.2.1.	Chemical characterizations	- 87 -
III.2.2.	Microstructural and property characterizations	- 89 -
IV.	<i>Results and discussion</i>	- 90 -
IV.1.	Chemical analyses	- 90 -
IV.2.	Correlation IEC and microstructural parameters	- 95 -
IV.3.	Correlation IEC and property parameters	- 99 -
IV.4.	IEC determination: experimental analyses sensitiveness and application for complex PFSA membrane	- 105 -
V.	<i>Conclusions</i>	- 108 -
VI.	<i>Acknowledgments</i>	- 108 -
VII	<i>References</i>	- 108 -

<u>CHAPITRE IV</u>	STRUCTURAL CHANGES INDUCED BY CATIONIC CONTAMINATION IN PFSA	-113
<i>I.</i>	<i>Abstract</i>	<i>- 115</i>
<i>II.</i>	<i>Introduction</i>	<i>- 116</i>
<i>III.</i>	<i>Experimental</i>	<i>- 118</i>
	III.1. Commercial Materials	- 118
	III.2. Sample preparation	- 118
	III.3. Membrane characterizations	- 119
<i>IV.</i>	<i>Results and interpretation</i>	<i>- 120</i>
	IV.1. Thermal behaviour of cation exchanged membranes	- 120
	IV.2. Structure of cation exchanged membranes	- 124
	IV.3. Influence of the length of the side chain, IEC and water	- 128
<i>V.</i>	<i>Conclusions</i>	<i>- 131</i>
<i>VI.</i>	<i>References</i>	<i>- 132</i>
<u>CHAPITRE V: IDENTIFICATION OF CATIONIC CONTAMINANTS</u>	AT DIFFERENT LEVELS IN PFSA	- 137
<i>I.</i>	<i>Abstract</i>	<i>- 139</i>
<i>II.</i>	<i>Introduction</i>	<i>- 140</i>
<i>III.</i>	<i>Experimental</i>	<i>- 141</i>
	III.1. Materials and sample preparation	- 141
	III.2. Membrane characterizations	- 142
<i>IV.</i>	<i>Results and discussion</i>	<i>- 143</i>
	IV.1. Thermal behaviour of cation exchanged membrane with increasing level of contamination	- 143
	IV.2. Microstructural changes of cation exchanged membranes and relationship to thermal properties	- 153
<i>V.</i>	<i>Conclusions</i>	<i>- 160</i>
<i>VI.</i>	<i>References</i>	<i>- 161</i>
<u>CONCLUSION</u>		- 165

<u>ANNEXE 1:</u>	FTIR spectroscopy as a tool for rapid identification of	
	microstructural State of perfluorinated sulfonic membranes	- 171
<i>I.</i>	<i>Band assignments and identification of LSC and SSC chemical structures in the acid form</i>	<i>- 171</i>
<i>II.</i>	<i>Effect of water hydration on FTIR spectra of PFSA membranes</i>	<i>- 174</i>
<i>III.</i>	<i>Effect of hydrolysis on FTIR spectra of LSC and SSC precursors</i>	<i>- 175</i>
<i>IV.</i>	<i>Effect of temperature ageing on FTIR spectra of PFSA membranes</i>	<i>- 176</i>
<i>V.</i>	<i>Effect of organic solvents on FTIR spectra of LSC and SSC acid form</i>	<i>- 178</i>
<i>VI.</i>	<i>Effect of contaminants on FTIR spectra of PFSA membranes</i>	<i>- 179</i>
	<i>References</i>	<i>- 182</i>
<u>ANNEXE 2:</u>	Characterization of commercial F1440[®] membrane	- 185
	<i>References</i>	<i>-188</i>

Introduction générale

Introduction générale

La technologie des piles à combustible semble prometteuse en raison de l'épuisement progressif des énergies fossiles, de l'aggravation des problèmes environnementaux et des récents progrès technologiques. Des préoccupations environnementales récentes dans les pays développés soutiennent la recherche d'énergies propres. Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) sont actuellement les types de pile les plus étudiés du fait de leurs nombreuses applications autant dans le domaine automobile que dans le domaine stationnaire et portable. Dans la phase actuelle d'industrialisation et de déploiement des technologies PEMFC, les fabricants doivent pouvoir garantir des durées de vie et des niveaux de performance de leurs systèmes afin d'être compétitifs et d'élargir les marchés visés.

Malgré leur autonomie importante, leur maintenance réduite et les impacts limités sur l'environnement, le développement des piles PEMFC est limité par leur durée de vie et leur fiabilité. Les causes fondamentales de défaillance pointent l'endroit le plus fragile du dispositif à savoir le matériau de cœur de pile. Une structure multicouche, constituée d'une membrane (électrolyte solide) et de deux électrodes actives également appelée AME (assemblage membrane-électrodes), représente le composant qui se dégrade le plus rapidement. Sa durée de vie en laboratoire est généralement conséquente (>15000 h), mais diminue considérablement lors de son intégration en système (~2000 h). Les principaux paramètres identifiés comme dégradants les performances des AME sont une quantité d'eau et pression de gaz insuffisante, une densité de courant variable aux électrodes et la présence d'impuretés.

Les impuretés cationiques (NH_4^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...), qui peuvent aussi bien provenir de la corrosion des différents éléments du stack, que du liquide de refroidissement ou des gaz réactifs, sont particulièrement néfastes. Au cours du fonctionnement de la pile, ces cations s'échangent avec les protons de la membrane et affectent les propriétés de l'électrolyte notamment au niveau de la conductivité protonique et de la gestion de l'eau. Cette pollution engendre des chutes de performance significatives des systèmes PEMFC ainsi qu'une réduction de leur durabilité.

Malgré le grand nombre d'études réalisées sur les autres modes de dégradation, peu de travaux se sont intéressés à la pollution cationique des systèmes PEMFC. La plupart des travaux concernant cette pollution se limitent généralement à des caractérisations électrochimiques (*in-situ*). Ces dernières, bien que représentant une mesure directe des propriétés d'usage, ne permettent pas de prédire d'une manière satisfaisante la durabilité des PAC ni même d'améliorer leur fonctionnement. Par ailleurs, peu de résultats sont publiés au sujet de l'effet de la pollution cationique (*ex-situ*) sur les propriétés physicochimiques de la membrane, de la compréhension et de l'interprétation des mécanismes de dégradation liés à la présence de ces cations. La compréhension qualitative, voire quantitative, de l'impact de cette contamination sur les systèmes PEMFCs permettrait toutefois la définition des normes de la pureté d'hydrogène, des taux de corrosion acceptables, ainsi que de nouveaux modes de diagnostic et la conception de nouveaux composants.

L'objectif de cette thèse, réalisée au Laboratoire Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS, devenu LEPMI) de l'Université de Savoie, est de caractériser et comprendre les modifications des propriétés (essentiellement *ex-situ*) de membranes perfluorées sulfoniques ($-\text{SO}_3\text{H}$), électrolytes de base des systèmes PEMFC, induites par la pollution cationique. Ce travail repose sur des membranes commerciales ayant subi une contamination cationique à différents taux en polluants. L'objectif premier de cette étude est d'apporter des pistes pour une meilleure compréhension des changements physico-chimiques de la membrane polymère et d'élaborer des outils de caractérisation et de diagnostic de cette pollution. Ainsi, une large gamme de techniques expérimentales a été utilisée afin de définir les « marqueurs physico-chimique » de pollution qui seront confrontés à des membranes polluées en pile (*in-situ*).

Le contenu de ce travail est subdivisé en cinq chapitres :

➤ **Le premier chapitre** porte sur une analyse bibliographique en relation avec les différents aspects de l'étude.

La première partie comporte des rappels sur le principe de fonctionnement et sur la conception d'une PEMFC.

La deuxième partie traite des propriétés et des caractéristiques physico-chimiques des membranes perfluorées sulfoniques, afin de comprendre leurs structures chimiques, leurs morphologies et leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Enfin, la dernière partie est dédiée à la pollution cationique des systèmes PEMFC, son origine, sa mise en évidence et ses effets sur le fonctionnement en pile (*in-situ*).

➤ **Le second chapitre** présente les matériaux étudiés ; leur mise en œuvre ainsi que les polluants. Les protocoles et techniques de caractérisations physico-chimiques, morphologiques et électriques, employés au cours de ce travail, seront ensuite détaillés.

➤ **Le troisième chapitre*** concerne la caractérisation chimique, microstructurale et l'étude des propriétés des membranes perfluorées sulfoniques commerciales. Les différentes techniques de caractérisation utilisées sont également étudiées en fonction de leur sensibilité à la mesure de la capacité d'échange ionique (CEI).

➤ **Le quatrième chapitre*** porte sur les changements physicochimiques de la membrane induits par la pollution cationique à fort taux en contaminants. Ainsi, les propriétés chimiques, thermiques et microstructurales des ionomères ont notamment été explorées à l'aide de la spectroscopie d'infrarouge, d'analyses thermogravimétriques couplées à la spectroscopie de masse et des essais de spectrométrie mécanique. Des courbes de dépendance ont été établies et discutées en fonction des propriétés des cations.

➤ **Le cinquième chapitre*** est dédié aux modifications des propriétés des membranes polymères induites par des taux variables en polluants, afin d'identifier les paramètres microstructuraux contrôlant cette pollution.

En conclusion, ce travail permet d'identifier et de comprendre les changements de la microstructure des ionomères sous l'effet de la modification de la capacité d'échange ionique (CEI) ou de la pollution cationique. Des exemples de confrontation à des ionomères, issus de systèmes réels après fonctionnement, seront finalement proposés.

(*) Ces différents chapitres sont rédigés en Anglais et sont présentés sous forme d'articles qui ont été soumis à différents journaux scientifiques ou qui le seront dans un avenir proche.

-Chapitre I-

Etude bibliographique

Etude bibliographique

Durabilité, coût et fiabilité restent des verrous technologiques au développement de la pile à combustible à membrane échangeuse de protons. Ce premier chapitre est un état de l'art des connaissances des propriétés des membranes perfluorées sulfoniques, éléments essentiels de la pile et de l'influence de la pollution cationique sur le fonctionnement des systèmes PEMFC.

Cette étude bibliographique comporte trois parties :

- La première partie est consacrée à un rappel du principe de fonctionnement et de la conception d'une pile à combustible de type PEMFC. Ensuite, une description des caractéristiques des différents constituants de la pile est présentée.
- La deuxième partie de ce chapitre est focalisée sur les études menées précédemment sur les propriétés et les caractéristiques physico-chimiques des membranes perfluorées sulfoniques afin de comprendre leurs structures chimiques, leurs morphologies et leurs propriétés thermiques et mécaniques.
- La dernière partie est dédiée à la pollution cationique des systèmes PEMFC : son origine, sa mise en évidence et les conséquences (*in-situ*) sur le fonctionnement en pile.

I. Généralités sur la pile à combustible type PEMFC

Cette première partie consiste essentiellement à décrire le fonctionnement théorique des piles à combustible à membrane échangeuses de protons et de préciser le choix et les caractéristiques des composants pour le cœur de pile à savoir l'assemblage membrane-électrodes (AME) et les plaques bipolaires.

I.1. Principe de fonctionnement

La pile à combustible est un dispositif électrochimique capable de convertir l'énergie d'une réaction chimique en énergie électrique. Le principe de fonctionnement d'une pile type PEMFC ou pile basse température (60-120°C) est présenté sur la Figure 1.

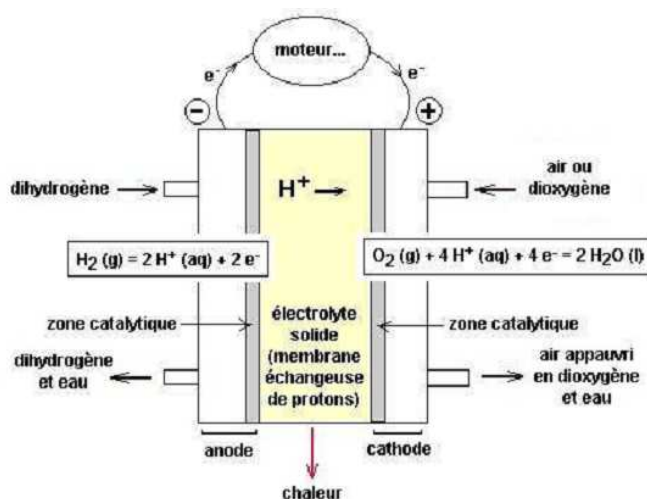
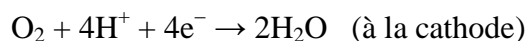


Figure 1: Principe de Fonctionnement d'une pile type PEMFC¹

La pile est alimentée par un flux d'hydrogène gazeux (H_2) à l'anode et d'air ou oxygène gazeux (O_2) à la cathode. Les demi-réactions d'oxydo-réduction aux électrodes sont les suivantes :



La réaction globale est celle de la synthèse de l'eau: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

¹ Association française de l'hydrogène <http://www.afh2.org>

Un générateur de type pile à combustible est un système complexe. Outre les auxiliaires, le cœur de la pile ou assemblage membrane-électrodes (AME) est constitué d'un empilement d'éléments anode/électrolyte/cathode. Cet empilement est contenu entre les plaques bipolaires, qui par un système de canaux, assurent à la fois la distribution des gaz et la conduction des électrons. Ce regroupement (AME + plaques bipolaires) forme l'unité répétitive appelée cellule élémentaire. L'assemblage des cellules élémentaires en série ou en parallèle forme un stack (Figure 2). La puissance du stack dépend du nombre de cellules et de leur surface. On peut ainsi couvrir un large spectre de puissance de quelques W à plusieurs MW.

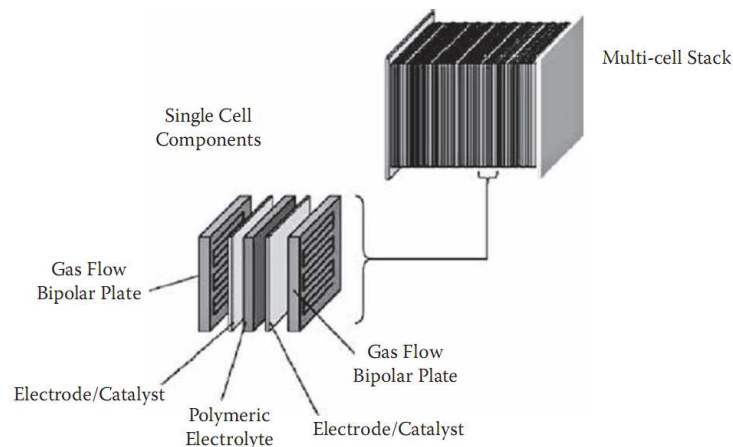


Figure 2: Eléments d'un stack [1]

1.2. Caractéristiques des matériaux de la cellule

Les plaques bipolaires et les éléments constitutifs de l'AME, à savoir la membrane, les électrodes et les couches de diffusion, remplissent des fonctions et possèdent des caractéristiques spécifiques.

1.2.1. Les plaques bipolaires

Les plaques bipolaires remplissent différentes fonctions, dont les plus importantes sont : la collecte du courant, la distribution des gaz aux électrodes, l'évacuation des produits et le support mécanique de l'AME dans le stack [2]. Ce sont des plaques manufacturées qui comportent des canaux de distribution des gaz (Figure 3).

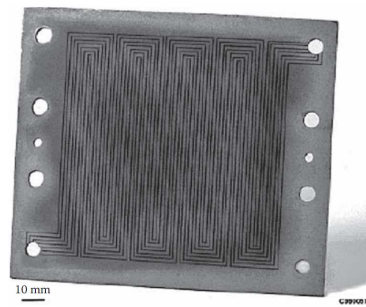


Figure 3: Plaque bipolaire composite carbone-carbone et canaux de distribution [3]

Il existe 3 types de plaques bipolaires :

- **Les plaques bipolaires en graphite** non poreux sont caractérisées par une bonne stabilité chimique malheureusement associée à une mauvaise tenue mécanique et un coût très élevé [4].
- **Les plaques bipolaires métalliques** sont composées typiquement d'aluminium, d'acier, de titane, de nickel ou cuivre. Elles se caractérisent par une bonne stabilité mécanique et une bonne conductivité électrique et thermique. Cependant elles sont exposées lors du fonctionnement de la pile à un pH très acide (2-3) associé à une température de l'ordre de 80°C qui engendrent un important risque de corrosion [5]. Ces plaques métalliques sont donc parfois passivées par une couche protectrice de carbone ou autre.
- **Les plaques bipolaires composites** sont classées en deux catégories :

Plaques bipolaires composites carbone-carbone : elles se présentent sous forme de composites à base de fibres de carbone contenues dans une matrice carbone ou graphite obtenue à la fin du processus de fabrication. La matrice initiale étant un polymère thermodurcissable (époxy, phénoliques) qui devient ensuite du carbone ou graphite par pyrolyse à haute température durant le processus de fabrication [6]. Malgré une bonne performance et durabilité [7], les plaques bipolaires composites ne semblent pas compétitives en terme de coût, en raison notamment du coût du traitement de CVI (Chemical Vapor Infiltration) qui leur est associé [8].

Plaques bipolaires composites carbone-polymère : elles se présentent comme un réseau de percolation de particules conductrices de graphite au sein d'une matrice polymère. Cette dernière apporte la tenue mécanique et permet la mise en forme à la manière des polymères classiques (extrusion, compression, ou injection). Les obstacles à leur mise en œuvre dans la pile sont souvent une faible conductivité électrique et une mauvaise tenue mécanique. Les polymères utilisés dans la réalisation de ces plaques peuvent être des thermoplastiques (polypropylène, polyamide, polysulfure de phénylène) ou des thermodurcissables (epoxy, phénoliques, esters vinyliques) [9, 10].

Différents types de géométries existent pour les canaux de distribution de gaz comme l'illustre la Figure 4. Les canaux en serpentins constituent la géométrie la plus fréquente.

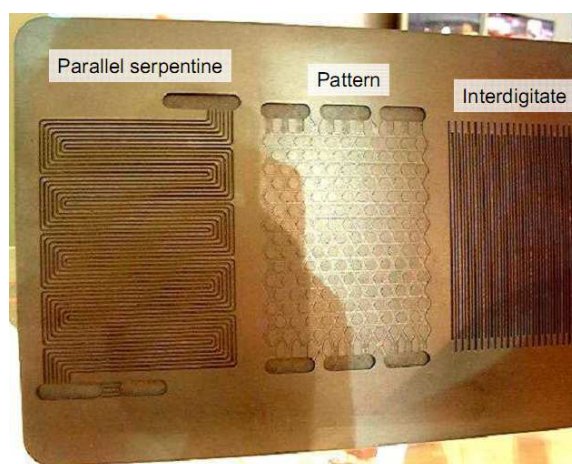


Figure 4: Exemples de géométries de canaux de distribution²

1.2.2. Couches de diffusion de gaz

La couche de diffusion ou « Gas Diffusion Layer » (GDL) est un support carboné poreux d'épaisseur de l'ordre 100 à 300 μ m auquel on ajoute un polymère hydrophobe typiquement du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour éviter le noyage des électrodes au cours du fonctionnement de la pile.

² <http://www.zsw-bw.de>

La nature poreuse des GDL assure une répartition uniforme des gaz sur la totalité de la surface de l'assemblage membrane-électrodes et la gestion de l'eau. Par ailleurs, les GDLs contribuent à la teneur mécanique de l'AME et permettent le transfert des électrons, ainsi que l'évacuation de la chaleur produite par les réactions électrochimiques [11].

a. Les supports poreux

Il existe deux types de supports poreux : le papier de carbone et le tissu de carbone présentés dans la Figure 5.

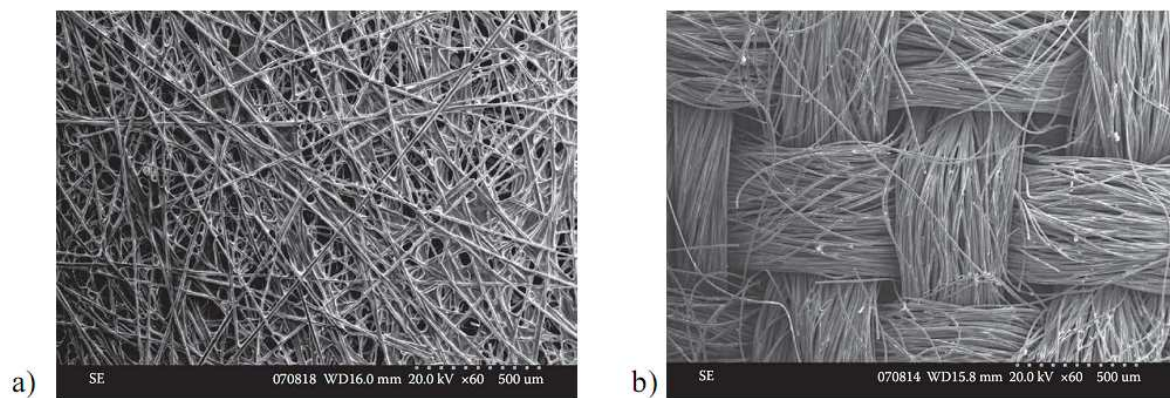


Figure 5: Observation au microscope électronique à balayage de la surface (a) d'un papier de carbone et (b) d'un tissu de carbone [12]

Ralph *et al.* [13] ont montré que le tissu de carbone, qui présente une distribution en taille de pores plus étendue, améliore la diffusion des gaz et la gestion de l'eau et conduit à de meilleures performances en pile à densité de courant élevée ($> 600 \text{ mA/cm}^2$) (Figure 6).

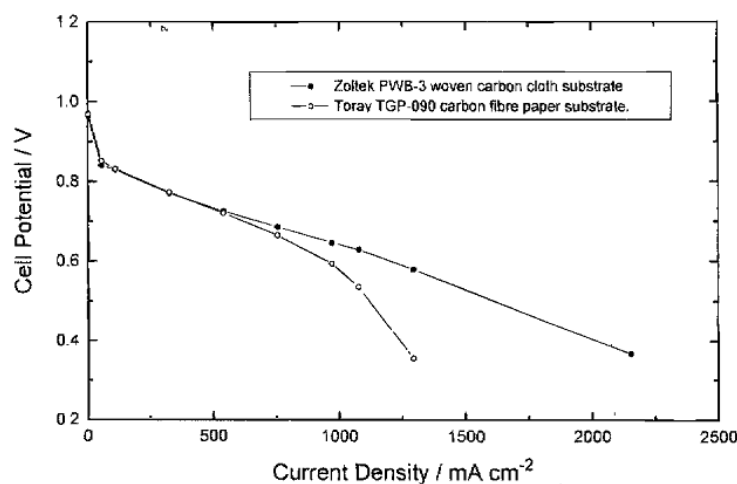


Figure 6: Effet du type de supports poreux sur les performances d'une mono cellule Ballard Mark V [13]

b. L'agent hydrophobe

Les couches de diffusion doivent contenir une quantité appropriée de PTFE afin de conserver une porosité suffisante de papier ou tissu de carbone. Comme l'illustre la Figure 7, G. Velayutham *et al.* ont mis en évidence un chargement optimal de l'ordre de 23% en masse qui présente de meilleures performances en pile à faible et forte densité de courant. A un taux élevé, le PTFE risque de remplir les pores et diminuer la perméabilité aux gaz de la couche de diffusion [14, 15].

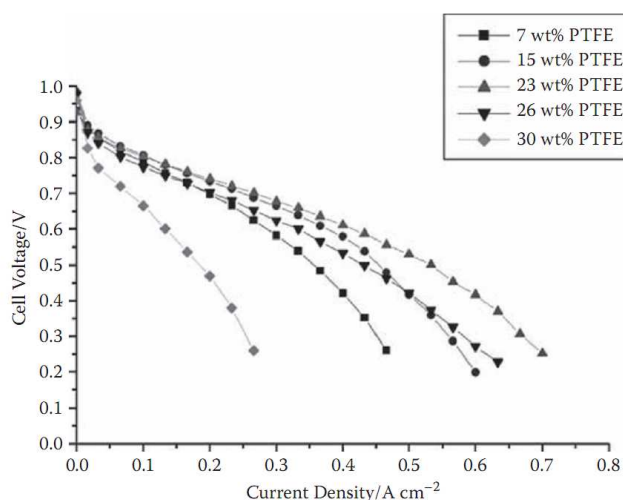


Figure 7: Courbes de polarisations représentant les performances obtenues en fonction du chargement en PTFE des couches de diffusion pour différentes densités de courant [14]

I.2.3. Les électrodes ou couches actives

Les électrodes permettent les réactions électrochimiques anodique et cathodique. Ces réactions ont lieu dans la zone dite de « triple contact » ainsi nommée car elle représente le point d'intersection entre l'électrolyte (à travers lequel passent les protons), le catalyseur (site de départ ou d'arrivée des électrons) et la couche de diffusion traversée par les réactifs gazeux et les électrons (Figure 8).

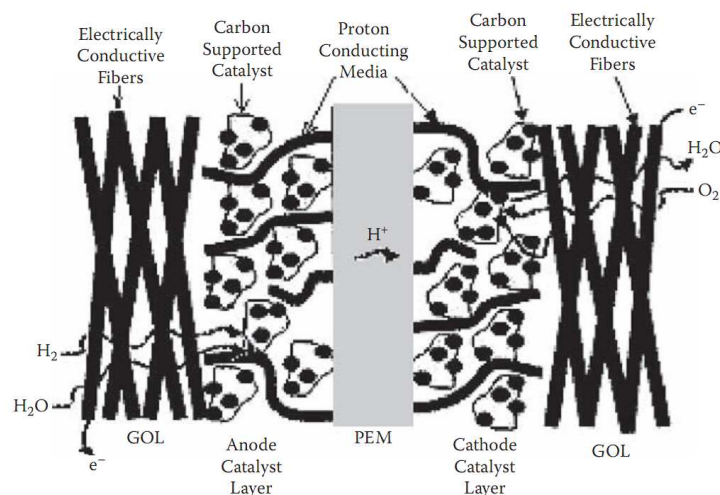


Figure 8: Schéma de la zone active au niveau de la cathode et l'anode [16]

La couche active est principalement constituée :

- De particules de catalyseur dispersées sur un support conducteur électronique pour permettre la réaction électrochimique
- D'un électrolyte type Nafion[®] pour permettre l'accès et la conduction des protons

a. Le catalyseur

Les électrodes sont généralement composées de particules de platine dispersées sur de la poudre de carbone pour maximiser la surface spécifique. De nouveaux supports sont étudiés afin d'accroître l'efficacité du catalyseur et de réduire la fraction massique dans l'électrode. Pour exemples, nous pouvons citer les supports préparés à partir d'aérogel de carbone [17], les nanofibres de carbone imprégnées d'agrégats de platine par pulvérisation plasma [18-20].

Dans les PEMFC, ces électrodes sont très sensibles au monoxyde de carbone (CO dès 100ppm à 80°C [21]) et au soufre. La contamination constitue une difficulté importante lorsque l'hydrogène utilisé est issu de reformage du pétrole. Pour parer à ce problème d'empoisonnement, deux techniques sont actuellement utilisées. La première consiste en un reformage du combustible afin de réduire la concentration en CO (< à 100 ppm) [22-24] et la deuxième consiste en la formation d'alliage de platine. Ces alliages sont soit binaires (tels que : Pt-(Ru,Mn,Fe,Co,Ni,Sn...) ou tertiaires (Pt-Ru-(Co,Al,Ni,Pd,Zr..) [25]. Ces alliages et

spécialement celui à base de ruthénium présentent une bonne activité pour l'oxydation du CO [26]. Cependant, à côté de la dissolution du platine dans la membrane électrolyte soulignée dans la littérature [27, 28], les métaux présents dans les alliages de platine peuvent être à leur tour corrodés [29]. Ces cations métalliques affectent la conductivité ionique de la membrane et les performances de la pile en raison d'une grande affinité avec les groupements sulfoniques qui conduit à une substitution des protons dans la membrane.

Une autre méthode est à l'étude pour traiter les problèmes liés à la lenteur, au coût élevé et à l'instabilité de la RRO (réaction de réduction de l'oxygène) des catalyseurs à base de platine. Il s'agit de la conception de catalyseurs à métal non noble beaucoup moins coûteux, mais offrant le rendement nécessaire dans les conditions d'utilisation des PEMFC. Les catalyseurs à base de Pd-CO nitrure de carbone représente en ce sens un choix intéressant [30].

b. Le polymère électrolyte

L'électrolyte présent dans l'électrode est un ionomère de type Nafion[®] ou longues chaînes latérales (LSC). Notons aussi l'utilisation récente des ionomères à courtes chaînes latérales (SSC) [31]. Cet ionomère facilite la migration des protons vers/de la couche catalytique et augmente le nombre de sites actifs ou zones de triple contact. Selon son taux de chargement, l'ionomère peut affecter les performances de l'assemblage membrane-électrodes en termes de perméabilité de gaz, de conductivité protonique et d'utilisation de catalyseur. Plusieurs auteurs [32-34] s'accordent sur le fait que le chargement optimal est compris entre 30 et 35% (rapport massique entre le Nafion[®] et le Pt/C).

1.2.4. La membrane

La membrane est un ionomère, c'est-à-dire un polymère thermoplastique qui se distingue des polyélectrolytes par le pourcentage des groupements ioniques qu'il possède. Les ionomères contrairement aux polyélectrolytes en possèdent un faible pourcentage (généralement inférieur à 20% en mole des motifs de répétition).

La membrane doit assurer les trois fonctions suivantes d'une manière optimale:

- Présenter d'excellentes propriétés barrière aux gaz pour limiter les pertes de rendement par diffusion des réactifs.
- Assurer le transfert des protons de l'anode vers la cathode. Pour remplir cette fonction, l'ionomère choisi doit donc présenter une bonne conductivité protonique (de l'ordre de 0,1 S/cm) tout en restant relativement bon isolant électronique.
- Elle doit être stable, c'est-à-dire résister aux contraintes mécaniques et électrochimiques.

La famille des ionomères perfluorosulphonés dérivés du polytétrafluoroéthylène PTFE répond à l'ensemble de ce cahier des charges. Il s'agit de polymères constitués d'une chaîne perfluorée sur laquelle sont greffés des chaînons pendants portant des sites sulfoniques SO_3H . Les plus connus de ces matériaux sont représentés dans la deuxième partie.

Généralement ces membranes ionomères se caractérisent par leur épaisseur (entre 20 et 200 microns) et par leur masse équivalente (Equivalent Weight : EW). Cette grandeur correspond à la quantité de polymères nécessaire pour neutraliser une base équivalente. Elle est reliée à la capacité d'échange ionique (CEI), exprimée en milliéquivalents par gramme de matière sèche (meq.g^{-1}), par la relation : $\text{EW} = 1000/\text{CEI}$.

II. Les membranes perfluorées sulfoniques (SO₃H)

Cette partie décrit d'une manière approfondie les caractéristiques et les propriétés des membranes perfluorosulphonées (SO₃H), électrolytes de base des piles type PEMFC. Une bonne connaissance de la structure chimique, de la morphologie et des propriétés thermiques et mécaniques, se révèle nécessaire pour comprendre les changements physico-chimiques de la membrane induits par la pollution cationique.

II.1. Les différents types de membranes et leurs structures chimiques

Les membranes perfluorées sulfoniques sont des ionomères composés d'un squelette hydrophobe de type polytétrafluoroéthylène (PTFE) sur lequel sont greffées des chaînes pendantes perfluorées terminées par des groupes sulfoniques (SO₃H).

Les membranes perfluorées sulfoniques commerciales utilisées dans les PEMFC ou DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*) peuvent être classées en 5 catégories :

- Les membranes perfluorées sulfoniques non renforcées. Ces membranes existent principalement sous deux formes : Les membranes dites à longues chaînes latérales ou « Long Side Chain » (LSC) et Les membranes dites à courtes chaînes latérales ou « Short Side Chain » (SSC).
- Les membranes perfluorées sulfoniques renforcées au polytétrafluoroéthylène (PTFE).
- Les membranes à base de copolymères (Fluorure de vinylidène VDF, Hexafluoropropylène HFP et monomères fluorosulfoniques).
- Les membranes perfluorées sulfoniques réticulées.
- Les membranes perfluorées sulfoniques composites organique/inorganique

II.1.1 Les membranes perfluorées sulfoniques non renforcées

a. Les membranes à longues chaînes latérales (LSC)

Les membranes Nafion[®] (Figure 9-1a) font partie de cette famille de membranes et sont largement les plus utilisées et les plus étudiées parmi les perfluorosulfonés [35]. La synthèse de ces membranes est réalisée par copolymérisation radicalaire en émulsion, en phase aqueuse ou organique, d'un perfluoro 3,6-dioxa-4-méthyl-7-octène fluorure de sulfonyle (PFSVE) avec du tétrafluoroéthylène (TFE) [36].

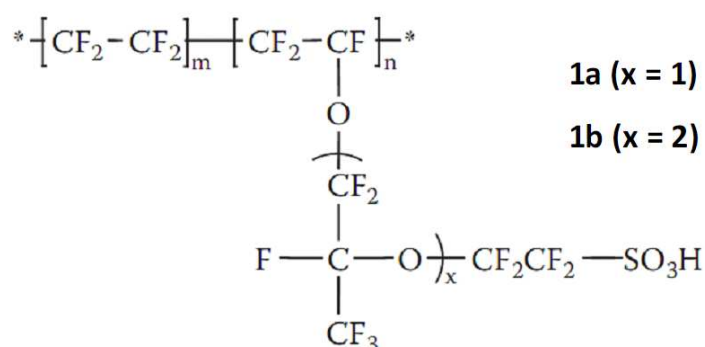


Figure 9: Structure chimique d'une membrane perfluorée sulfonique type LSC

D'autres membranes de formules chimiques similaires existent telles que Flemion[®] EW(~ 1000 g/mol), Fumapem[®] EW (900, 1000 g/mol) (Figure 9-1a) et Aciplex[®] (EW ~ 1000-1200 g/mol) (Figure 9-1b) [37, 38].

b. Les membranes à courtes chaînes latérales (SSC)

Une structure moins complexe est développée par Dow Chemical [39] et présente de meilleures performances dans les PEMFC par rapport au Nafion[®] [40]. Ces membranes (Figure 10-2a) sont synthétisées par le procédé DOW [41]. Cependant à cause du prix élevé du monomère Dow par rapport à son concurrent, cette méthode de synthèse est arrêtée. Récemment, Solvay Solexis a développé un nouveau procédé de synthèse moins cher que celui du monomère DOW et ses membranes sont commercialisées sous le nom d'Aquivion[®] (Figure 10-2a) [42].

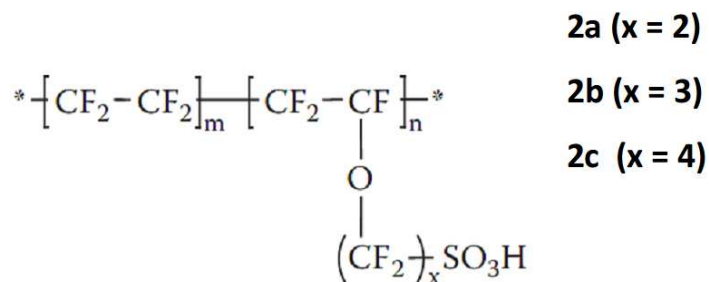


Figure 10: Structure chimique d'une membrane perfluorée sulfonique type SSC

De nouveaux matériaux dits « intermédiaires » entre la structure SSC et LSC ont aussi été développés par 3M (Figure 10-2c) [43] et Asahi Kasei (Figure 10-2a,2b,2c) [44, 45]. Asahi Glass a aussi développé un matériau dans lequel un groupement CF_2 est intercalé entre la fonction éther et la chaîne principale pour une amélioration de la durabilité [46] (Figure 11).

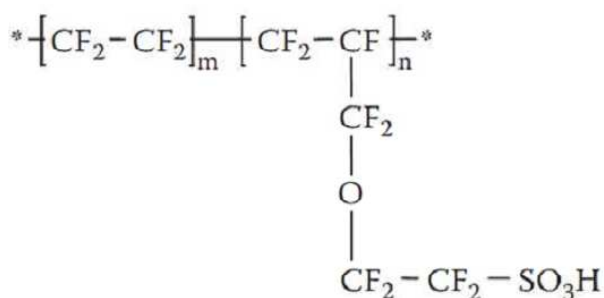


Figure 11: Membrane dérivée de la structure SSC développée par Asahi Glass

II.1.2 Les membranes perfluorées sulfoniques renforcées

La fabrication de membranes de faibles épaisseurs (jusqu'à $5\mu\text{m}$) avec des propriétés mécaniques et chimiques acceptables, est rendue possible par l'utilisation des matériaux renforçant tels le polytétrafluoroéthylène (PTFE) [47-51]. En effet, ces membranes offrent de nombreux avantages à savoir une faible résistance, faible coût et une amélioration de la gestion de l'eau pour les applications PEMFC. Le processus de fabrication est généralement composé de trois étapes (Figure 12) : La première consiste à imprégner une matrice poreuse tel le PTFE d'une solution ionomère/solvant ou ionomère/tensioactif ou ionomère/solvant/tensioactif. Cette imprégnation est suivie d'une étape d'évaporation et une

autre de recuit pour éliminer les solvants résiduels et développer la morphologie du film. Plusieurs facteurs, à savoir la nature du solvant [52] et la quantité de tensio-actif (type oligomère), influent sur la répartition et la pénétration de l'ionomère dans les pores du substrat hydrophobe. Lin *et al.* [53] ont démontré que l'utilisation d'1 à 3 % de surfactant (polyéthylèneglycol tert-octylphenyl) dans les solutions Nafion[®] facilite la pénétration de l'ionomère dans les pores et permet d'améliorer la conductivité protonique. Les membranes renforcées PTFE sont commercialisées sous le nom de Goreselect[®] par W.L.Gore & Associates [54] et plus récemment sous Nafion[®] XL par Dupont de Nemours [55].

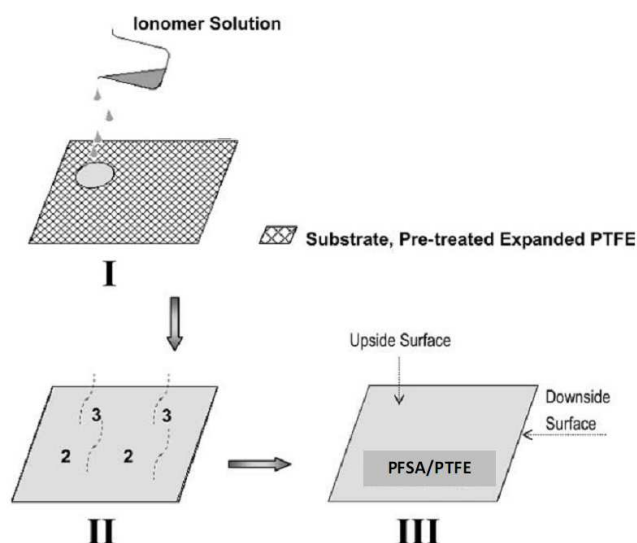


Figure 12-Processus de fabrication d'une membrane perfluorée renforcée PTFE.

Pour la plupart des applications en électrolyse [56], les membranes perfluorées sulfoniques sont renforcées par un tissu composé de fibres de PTFE qui leur procure de bonnes propriétés mécaniques et une résistance à la propagation des fissures. Ce tissu est déposé sur le polymère précurseur lors de l'étape de lamination (Figure 13 et 15) [57].

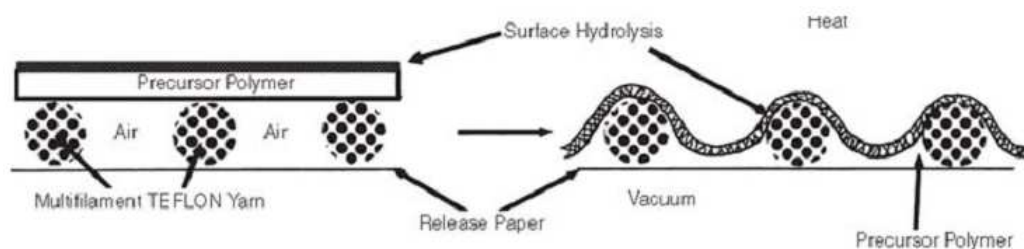


Figure 13: Lamination sous vide du polymère précurseur sur des fibres en Teflon [57].

On peut citer le Nafion[®] 324³[57], membrane ayant deux couches dont l'une (125µm, EW1100) est renforcée par de tissu PTFE côté anode. Le côté cathode de la membrane consiste en une couche de moindre épaisseur et d'une faible capacité d'échange ionique (25 µm, 1500EW) afin d'abaisser l'absorption de l'eau et réduire la taille des clusters pour un bon rejet des ions hydroxyles (OH⁻) [58]. Le Nafion[®] 417 [57] est une autre version du Nafion[®] 324 en monocouche (180µm, EW 1100).

II.1.3 Les membranes à base de copolymères VDF, HFP

Pour une amélioration des propriétés mécaniques des membranes et pour pallier au problème de rétro diffusion du méthanol (méthanol crossover) dans les piles DMFC, des copolymères à base de poly(VDF-co-HFP) (polyfluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) sont utilisés (Figure 14). Il existe deux voies de fabrication : la première consiste à mélanger un copolymère PVDF-co-HFP avec un ionomère type Nafion[®]. Song *et al.* [59]. ont montré une bonne miscibilité des deux matériaux jusqu'à 60% en Nafion[®]. La deuxième voie concerne la terpolymérisation du fluorure de vinylidène (VDF), l'hexafluoropropylène (HFP) et le perfluoro 3,6-dioxa-4-méthyl-7-octène fluorure de sulfonyle (PFSVE). La synthèse de ce terpolymère et l'hydrolyse de ses groupements sulfonyles (SO₂F) en groupements sulfoniques SO₃H sont démontrés par Sauguet *et al.* [60].

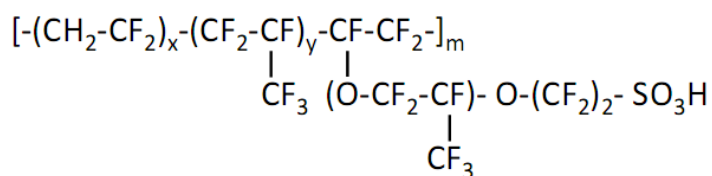


Figure 14: Structure chimique d'une membrane à base de copolymères VDF, HFP et PFSVE [60]

II.1.4 Les membranes perfluorées sulfoniques réticulées.

Ces membranes réticulées (Figure 15) ont été développées par Zhou *et al.* [61]. Elles présentent une capacité d'échange ionique plus élevée que celle du Nafion[®] et ainsi une meilleure conductivité protonique. Des tests en pile ont révélé de meilleures performances comparées à un Nafion[®] 117 dans les mêmes conditions malgré la différence d'épaisseur des

³ <http://www.ion-power.com/>

deux membranes (190µm contre 175µm pour Nafion® 117).

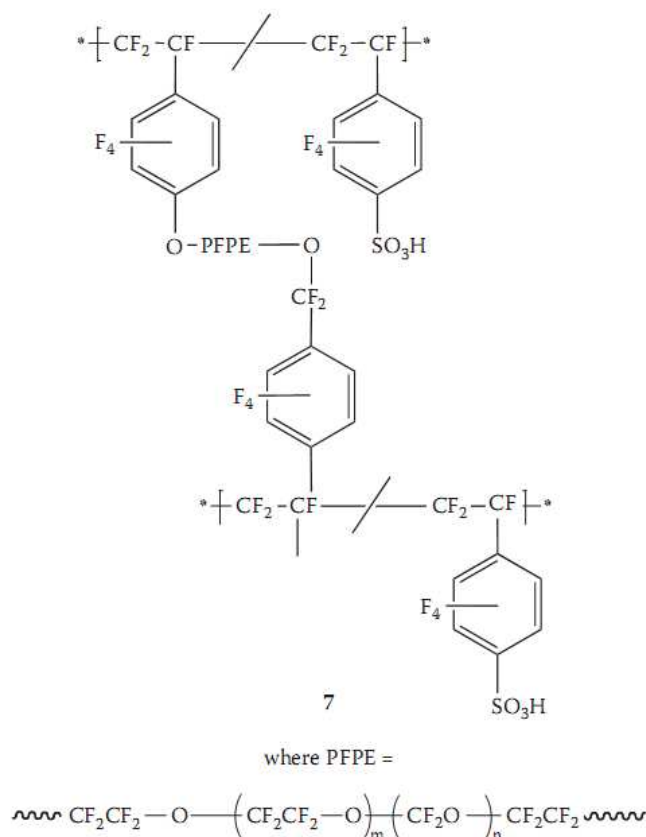


Figure 15: Membrane perfluorée sulfonique synthétisée par Zhou *et al.* [61]

II.1.5 Les membranes perfluorées sulfoniques composites

Pour des applications PEMFC à des températures supérieures à 100°C et pour éviter la déshydratation de l'ionomère, des composites à base de Nafion® et des particules inorganiques hydrophiles composées de silice SiO₂, de dioxyde de titane TiO₂, dioxyde de zirconium ZrO₂ ou dioxyde de hafnium HfO₂ sont synthétisés [62-64]. Bien que ces composites affichent des taux d'hydratation élevés par rapport à des membranes non modifiées, leur conductivité protonique est faible et décroît avec l'augmentation du taux de charges [65]. Les mesures en pile d'un composite Nafion/SiO₂ à 6% en SiO₂ ont montré quant à elles, de meilleures performances et durabilité à 130°C [65]. Récemment l'incorporation de liquides ioniques dans le Nafion® comme une alternative à l'eau dans les PEMFC opérant à 130°C est envisagée [66]. Cependant l'effet plastifiant des liquides ioniques sur le polymère diminue ses propriétés mécaniques et les conductivités sont aussi nettement réduites.

Pour éviter la dégradation des membranes perfluorées sulfoniques sous l'effet des radicaux libres, l'incorporation de nanocomposites de type XO₂ avec X=Mn, Ce, permet la

décomposition du peroxyde d'hydrogène et l'élimination des radicaux libres sans pour autant causer des dégradations majeures au niveau des performances [67, 68].

II.2. Fabrication des membranes et prétraitement

Il existe deux méthodes de fabrication, à savoir l'extrusion du polymère précurseur et le coulé/évaporé (casting) des membranes à partir de solution d'ionomères.

II.2.1 Méthode d'extrusion

Le polymère précurseur est extrudé pour produire le film précurseur à une température proche de la température de fusion de la résine (typiquement 280°C) [57]. Ce film est ensuite hydrolysé avec une solution de soude (NaOH) ou hydroxyde de potassium (KOH) pour transformer toutes les fonctions SO_2F en SO_3M^{n+} . Finalement, la membrane est régénérée avec de l'acide nitrique (HNO_3) ou chlorhydrique (HCl) pour une conversion en forme acide SO_3H [57]. La Figure 16 montre les différentes étapes typiques de fabrication d'un film extrudé. Les membranes non renforcées inférieures à 50 μm d'épaisseur, sont sujettes à rupture lors des différents traitements cités précédemment à cause de leur faible résistance mécanique. Pour ces produits, la méthode coulé/évaporé (cast) représente une alternative intéressante. Dans la catégorie des films extrudés commerciaux, on peut citer le Nafion[®] N115⁴ (~127 μm), N117 (~178 μm), N1110 (~250 μm).

⁴ Dans la nomenclature des membranes Nafion[®], les deux premiers chiffres correspondent à la masse équivalente, et le dernier à l'épaisseur du film exprimée en milli-inch.
Ex du N-117 : masse équivalente= 11 x 100 g.eq⁻¹ ; épaisseur ~ 7x 25,4 μm

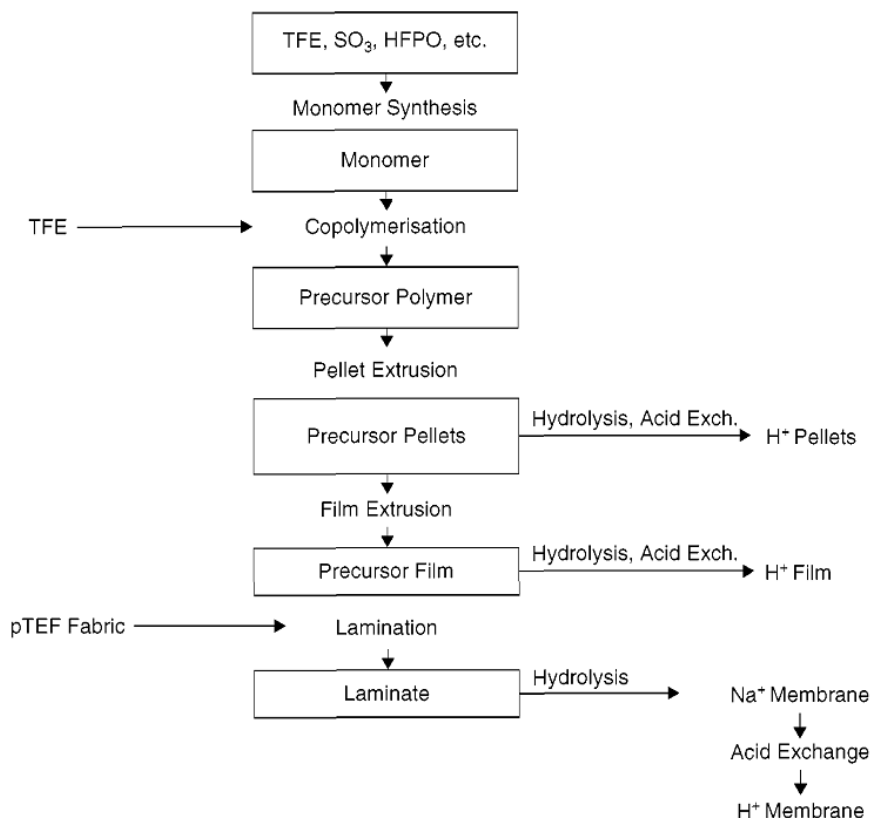


Figure 16: Les différentes étapes de fabrication de divers ionomères[57]

II.2.2 Méthode coulé/éaporé (cast)

Pour la fabrication de membranes avec des épaisseurs en dessous de 50 μm , la méthode « cast », de solutions ionomères dans leur forme acide, est utilisée [57]. Cette méthode présente trois étapes principales. La première étape consiste à déposer une dispersion d'ionomères sur un film support (généralement du (polyéthylène téréphtalate PET). La deuxième étape sert à évaporer le solvant et la dernière à recuire le résidu solide ainsi formé à une température généralement supérieure à celle de l'évaporation du solvant. Un film de protection (généralement du polypropylène PP) est déposé à la fin de la procédure. La méthode « cast » d'un film ionomère est représentée dans la Figure 17. Le Nafion[®] NR211⁵ (25 μm), NR212 (50 μm) font partie des ionomères coulé/éaporé.

⁵ La nomenclature NR du Nafion[®] fait référence aux films coulé/éaporé « cast »

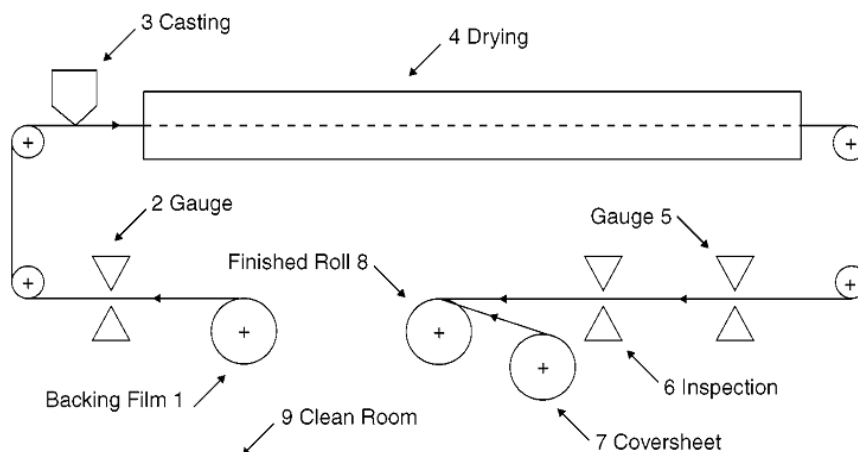


Figure 17: Méthode « cast » d'un film ionomère [57]

II.3. Propriétés des membranes perfluorées sulfoniques

II.3.1 Analyse morphologique

De nombreuses études ont été menées ces dernières années pour tenter de déterminer la microstructure des ionomères perfluorés sulfoniques et leurs relations avec les propriétés physiques des membranes. De tous les ionomères le Nafion[®] a été jusqu'à nos jours le plus étudié.

L'analyse par rayons X révèle la spécificité de la morphologie du Nafion[®] et permet de proposer des modèles. Ces derniers rendent compte de l'organisation particulière des chaînes de polymères en séparation de phases. Le premier d'entre eux a été développé par Gierke [69]. Dans ce modèle et à des taux de gonflement supérieurs à 20%, l'auteur propose un rassemblement des groupes ioniques et de l'eau absorbée en gros agrégats (30 à 50 Å) reliés par des canaux courts et étroits comme représenté sur la Figure 18. La structure des agrégats s'apparenterait à celle d'une micelle.

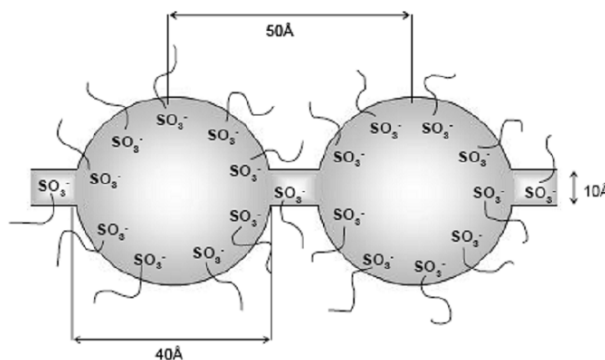


Figure 18: Modèle structural du Nafion® selon Gierke [69]

D'autres modèles morphologiques ont été proposés notamment celui de Kreuer [70] qui se rapproche du modèle de Yeager et Steck [71]. Ces modèles supposent que la microstructure du Nafion® est organisée en trois régions : Une zone cristalline contenant les chaînes fluorocarbonées, une zone amorphe et une zone hydrophile comportant les agrégats ioniques et l'eau absorbée (Figure 19-a). Un autre modèle reposant sur une structure, qui ressemble à des agrégats fibrillaires (rubans) arrangés parallèlement entre eux, est proposé par Rubatat *et al.* [72] (Figure 19-b).

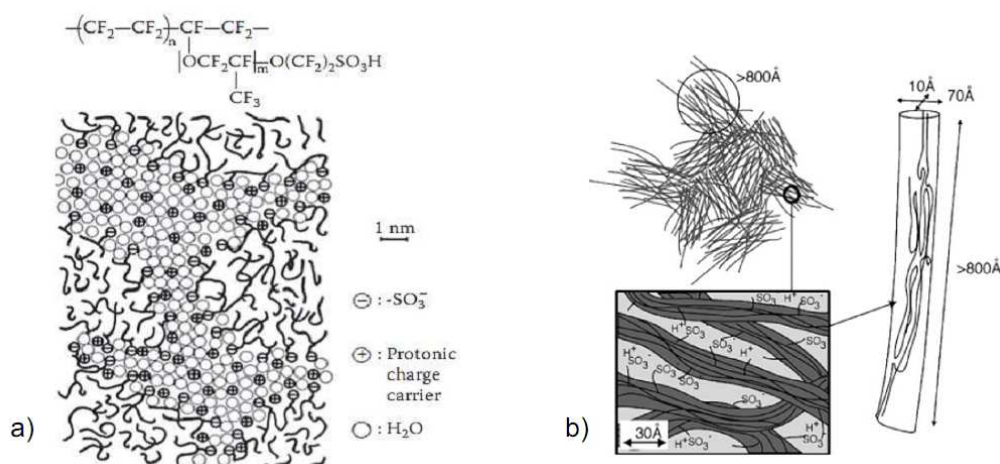


Figure 19: Structure du Nafion: a) modèle de Kreuer [70] b) modèle de Rubatat [72]

Plus récemment, "Schmidt-Rohr" et Chen [73] ont proposé un nouveau modèle. Il s'agit d'une structure de type 'peigne' ou 'comb-like' qui comprend un réseau de canaux d'eau parallèles entouré de chaînes latérales partiellement hydrophiles (Figure 19). A 20 % en volume d'eau, le diamètre des cylindres est compris entre 1,8 and 3,5 nm avec une moyenne de 2,4 nm. Ce modèle tient compte de la variation de la diffusion des rayons X observée en

fonction de la quantité d'eau et peut expliquer les propriétés anisotropiques et mécaniques de la membrane.

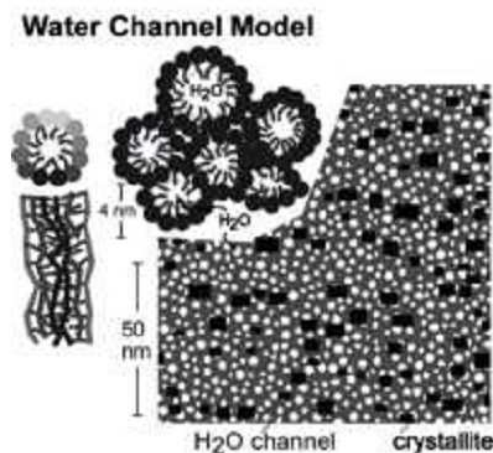


Figure 20: Structure en peigne du Nafion® proposée par "Schimdt-Rohr" et Chen [73]

La diversité des modèles structuraux montre qu'il n'existe pas encore de représentation acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique. Le modèle de Rubatat commence à être pris en considération, mais le modèle développé par Gierke reste toujours utilisé. D'autres propositions verront certainement le jour dans les années à venir, seront mieux adoptées par la communauté et permettront de mieux comprendre par exemple l'influence de l'eau sur les propriétés. Le modèle de la Figure 20 représente en ce sens une base très intéressante.

II.3.2 Diffusion de l'eau et du proton

a. Capacité de sorption

L'eau est un élément capital dans le bon fonctionnement d'une pile à combustible. Les groupements sulfoniques qui existent sous forme d'agrégats ioniques piègent les premières molécules d'eau permettant la dissociation des protons et donc la conductivité ionique, propriété indispensable de la membrane. D'un point de vue quantitatif, la conductivité d'une membrane Nafion® chute dès que le nombre de molécules d'eau par sites sulfonés (λ) est inférieur à 6 [74]. Ce chiffre élevé montre qu'il est nécessaire de mieux expliciter les mécanismes d'absorption et de transport de l'eau, afin de comprendre la conduction protonique de la membrane.

Lorsque la membrane est soumise à un gaz hydraté, elle absorbe une quantité d'eau qui est fonction de degré d'hydratation du gaz. Cette propriété est décrite par une isotherme de sorption. Celle-ci est caractérisée en général par trois régimes (Figure 21) [75]:

- A très faible hydratation ($RH < 15\%$), les premières molécules d'eau dissocient les groupements SO_3H , très hydrophiles.
- Jusqu'à environ 60% d'hydratation, l'eau absorbée hydrate les groupes ioniques SO_3^- et H_3O^+ .
- De 60 à 100% d'hydratation, la forte prise de masse avec l'humidité résulterait de l'agrégation des molécules d'eau.

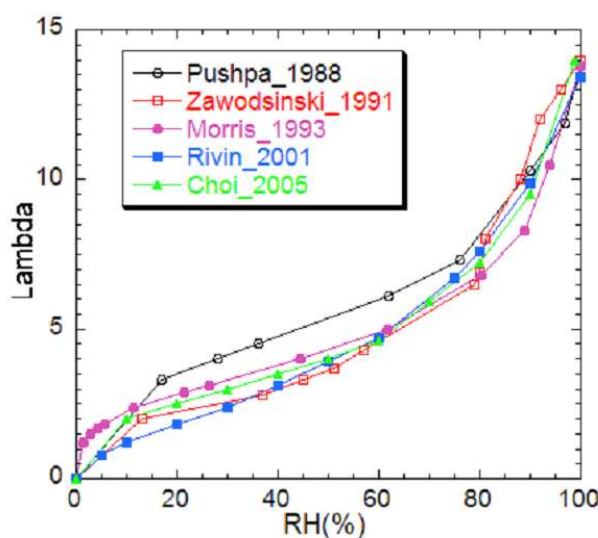


Figure 21: Isotherme de sorption d'un Nafion® 1100 g.eq⁻¹ à 25°C d'après plusieurs auteurs [75]

Selon plusieurs auteurs, cette prise d'eau dépend de plusieurs paramètres notamment la masse équivalente, l'épaisseur, la température et le prétraitement de la membrane [76-78] Figure 22. Le séchage est aussi un paramètre important dont il faut cependant se méfier, car la définition du polymère « sec » varie selon les publications. En outre, de nombreux auteurs [79-82] ont montré par spectroscopie infrarouge que les membranes conservent une quantité de molécules d'eau même dans des conditions de séchage intense. Korzeniewski *et al.* [83] après séchage 24h à 110°C, ont estimé à $\lambda=3$ le nombre de molécules d'eau par site sulfonique. Il semble donc important de garder en mémoire non seulement que la courbe de sorption ne débute pas à zéro, mais également que la valeur initiale de sorption dépend des conditions de séchage.

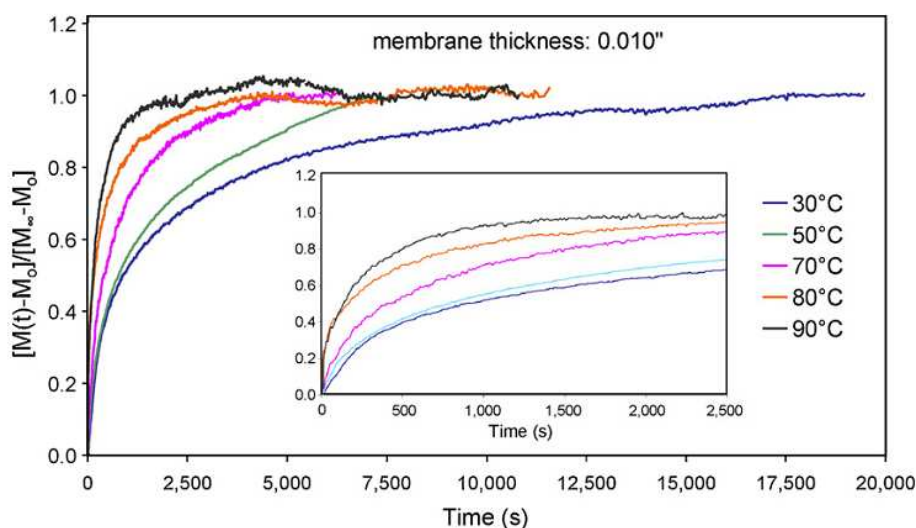


Figure 22: Courbe de sorption d'une membrane Nafion® 1110 en vapeur saturante (100% RH) en fonction de la température [78]

De nombreux modèles ont été proposés pour expliquer la forme de la courbe de sorption. Selon Park [84] la première partie convexe de la courbe peut être attribuée à une sorption de type Henry-Langmuir. La seconde partie de la courbe (concave) est dominée par une contribution qui correspond à l'agrégation des molécules d'eau (type cluster).

b. Nature de l'eau

Les processus d'hydratation et de déshydratation du Nafion® ont été analysés par spectroscopie infrarouge ; ce qui a permis d'identifier les interactions moléculaires eau-Nafion®, les liaisons hydrogène et de comprendre la spécificité de l'état de l'eau.

La présence d'eau peut être mise en évidence par spectroscopie IR sur la membrane, grâce à ses bandes de déformation (1630 cm^{-1}) et élongation ($2500\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$). Ce dernier pic (grand nombre d'onde) est sensible aux liaisons hydrogène [80, 82]. Bon nombre d'auteurs [82, 85-87] proposent de décomposer cette bande d'élongation de l'eau en différentes contributions, associées à différents types d'eau (Figure 23).

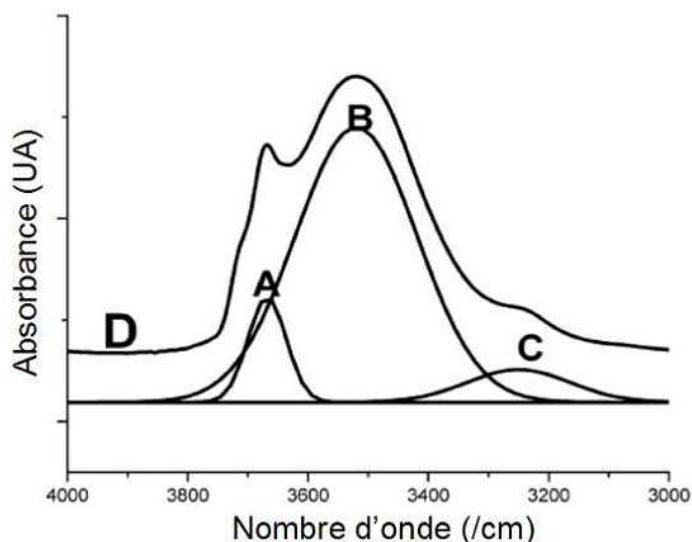


Figure 23: Région d'élongation OH sur le spectre d'un Nafion-Na à faible teneur en eau : (A) eau à l'interface avec le polymère, (B) eau "bulk", (C) harmonique de déformation HOH, (D) bande totale [86]

Falk *et al.* [82] attribue notamment une bande vers 3700 cm^{-1} à une molécule H_2O en interaction avec CF_2 « eau libre » et une bande vers 3500 cm^{-1} à une molécule H_2O de type « bulk ou eau liée » liée par une liaison H à un oxygène (Figure 24). Pour une absorption d'eau correspondant à $\lambda=2$ H_2O par groupement sulfonique SO_3^- , 24% des groupements OH ne participeront pas aux liaisons hydrogène [35]. La bande vers 3250 cm^{-1} est associée à l'harmonique de déformation HOH.

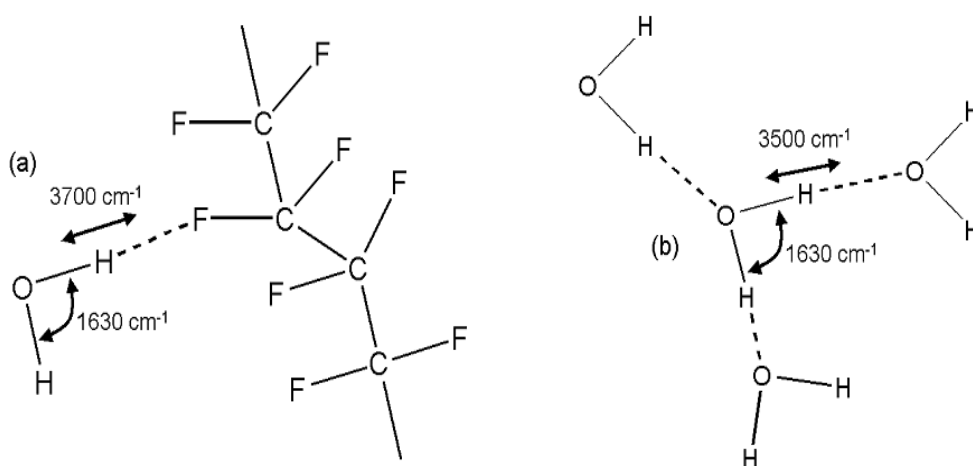


Figure 24: Valeurs des vibrations d'élongation OH et de déformation HOH de la molécule H_2O en fonction du type d'eau : a) eau en interaction avec le squelette CF_2 et (b) eau "bulk" [80, 82, 86]

La bande de vibration de déformation de l'eau est décomposée en 2 ou 3 pics selon les auteurs. On distingue les bandes de vibration de déformation HOH de H_2O « bulk » $\delta[(H_2O)_n]$ et le contre ion $\delta[(H_3O^+ \dots SO_3^-)]$ qui sont situés respectivement à 1630cm^{-1} et 1730cm^{-1} [79, 80]. Un pic intermédiaire est mentionné vers 1680cm^{-1} et représente l'interaction du contre ion H_3O^+ avec l'eau $\delta[(H_3O^+ \cdot [H_2O]_n)]$ [88].

c. Conductivité protonique

La courbe de conductivité σ en fonction de λ d'une membrane Nafion[®] 117 à 25°C est présentée sur la Figure 25 ci-dessous d'après la référence [89] :

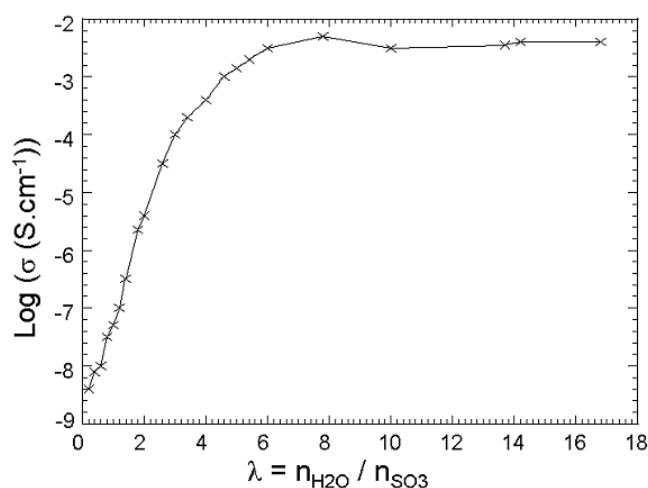


Figure 25: Conductivité du Nafion[®] 117 en fonction de λ à 25°C d'après Morris et Sun [89]

Il semble exister deux régimes sur la courbe :

- Une augmentation de la conductivité de trois ordres de grandeur ($3 \cdot 10^{-6}$ à $3 \cdot 10^{-3}$ S.cm^{-1}) de $\lambda = 2$ à 6.
- Cette augmentation est ensuite nettement moins importante, mais toujours constante jusqu'à une hydratation maximale $\lambda = 17$ correspondant à $\sigma = 7 \cdot 10^{-3}$ S/cm .

Dans la littérature, divers mécanismes de transport protonique ont été proposés. D'après Kreuer [90], à fort degré d'hydratation, l'eau est « volumique » et les mécanismes de transport ressemblent à ceux décrits pour les solutions aqueuses. La conduction protonique est majoritairement assurée par « diffusion structurale ». Ce mécanisme est équivalent à celui de Grotthus [91], défini par le saut de H^+ d'une molécule d'eau à une autre par un réarrangement de liaisons hydrogène (Figure 26). A faible taux d'hydratation, la densité de charge augmente,

ce qui réduit les possibilités de réarrangement ionique et ralentit donc la diffusion structurale qui devient véhiculaire (la diffusion du proton se fait via une molécule d'eau).

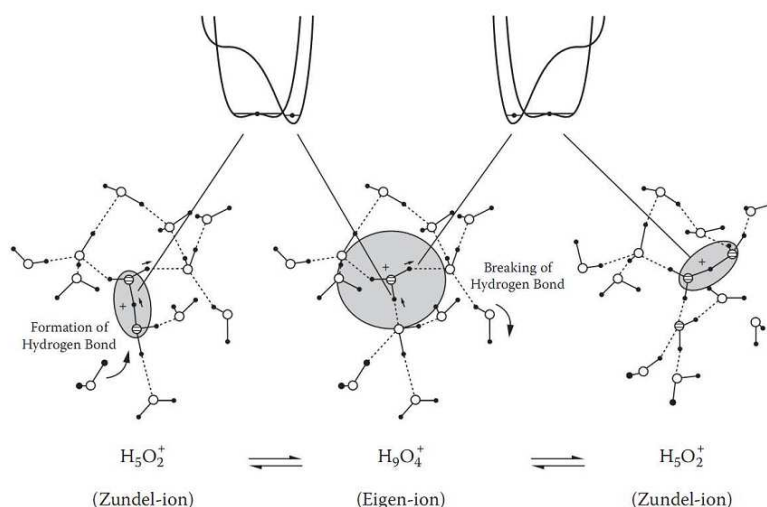


Figure 26: Mécanisme de "diffusion structurale" pour le transport du proton dans l'eau liquide d'après Kreuer *et al.* [90]

Cette description des mécanismes de conduction est complétée par Choi *et al.* [92] en introduisant une troisième diffusion à l'interface autour des ions SO_3^- . A très faible hydratation, la majorité de l'eau est de type « eau liée » et la contribution majoritaire à la conduction protonique est donc la diffusion de surface ; cette dernière permet d'interpréter la chute de conductivité due aux mouvements lents des protons à la surface soumis à des attractions électrostatiques $\text{SO}_3^- \dots \text{H}^+$ (Figure 27).

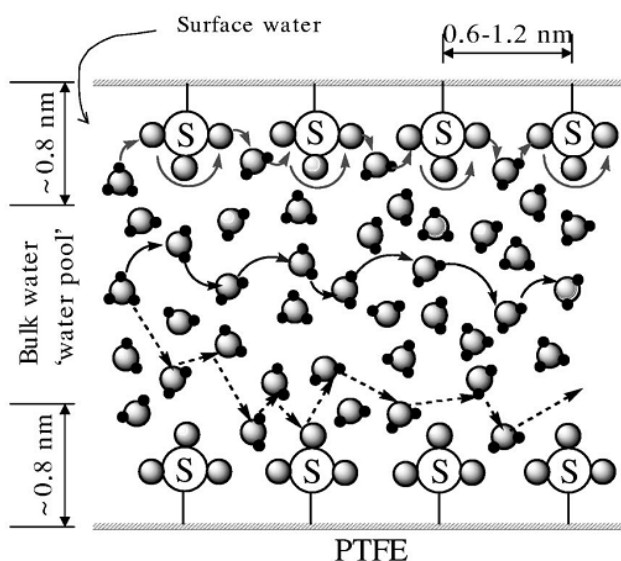


Figure 27 : Mécanisme de diffusion à l'interface autour des ions SO_3^- proposé par Choi *et al.* [92]

II.3.3 Propriétés thermiques

a. Stabilité thermique

Plusieurs études sont menées afin de comprendre le processus de dégradation des membranes Nafion[®] sous forme acide. Bien que ces expériences ne soient évidemment pas directement reliées à la réalité, elles pourraient être très utiles à la compréhension de la structure de ces systèmes complexes. Le premier objectif consiste à identifier les mécanismes successifs induisant une perte de masse en fonction de la température. La dérivée de la perte de masse en fonction de la température du Nafion[®] par analyse thermogravimétrique présente en effet à minima quatre pics. L'identification des mécanismes successifs est cependant possible, notamment en couplant l'ATG avec d'autres techniques telles que la spectroscopie de masse et la spectroscopie d'infrarouge. Outre la perte initiale de masse liée à l'eau (~4%) qui intervient à une température inférieure à 200°C, la décomposition thermique de la membrane présente 3 étapes [93, 94] (Figure 28) :

- La première étape (~10% de perte de masse) qui intervient dans la gamme de température 280-380°C avec un maximum à 340°C, concerne la dégradation de la chaîne pendante identifiée à l'aide de la spectroscopie de masse par la présence des fragments SO₂ (m/z=64) et CF₃O⁺ (m/z=85).
- La deuxième étape (T > 350°C) correspond à la dégradation de la chaîne latérale impliquant la formation de fluorure de carbonyle COF₂ et fluorure de thionyle.
- A une température T > 380°C, la détection de fragments fluorés de masses moléculaires élevées comme C₃F₆⁺ et C₃F₅⁺ pointe la dégradation de la chaîne principale.

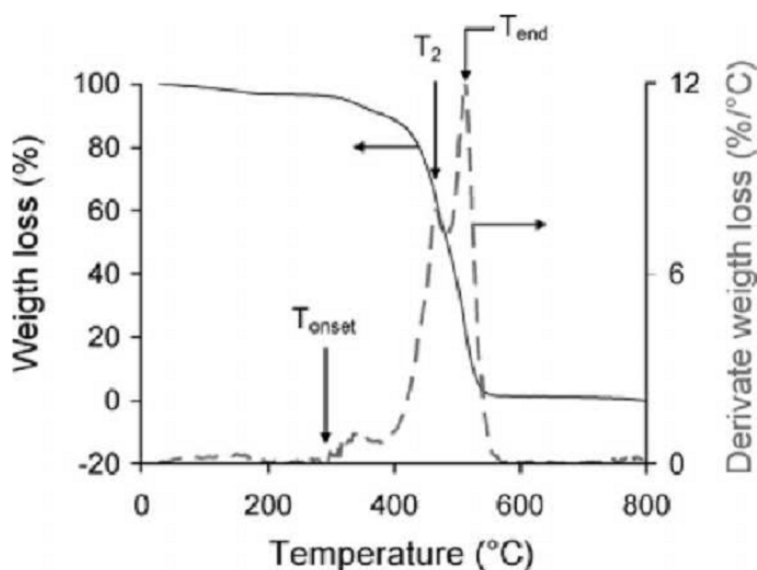


Figure 28: Analyse thermogravimétrique d'une membrane Nafion® sous forme acide H^+ [95]

Le profil de décomposition de la membrane n'est pas affecté par l'atmosphère dans laquelle est plongé l'échantillon (air ou azote), les températures de décomposition sont toutefois réduites dans une ambiance oxydante.

La stabilité thermique du Nafion® est en outre modifiée par l'ajout de cations (Figure 29). Gomes Lage *et al.* [96] ont montré une altération de la stabilité thermique du Nafion® par modification des cations monovalents en regard des sulfonates et qui suit l'ordre suivant $H^+ < Li^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+$. Selon cet auteur, la densité de charge de ces contre ions affecte l'interaction avec le groupement sulfonique de la membrane, responsable de la stabilité thermique du Nafion®. Iwai *et al.* [97] ont montré que la membrane Nafion® échangée par Al^{3+} et Fe^{3+} présente en revanche une déstabilisation thermique. Ces cations agissent comme des acides de Lewis et catalysent la décomposition de la membrane.

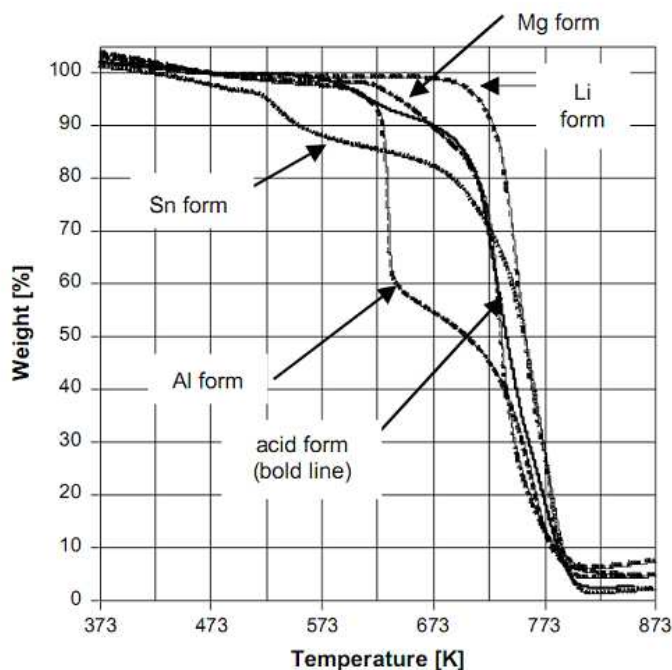


Figure 29: Modification de la stabilité de la membrane par ajout de cations [97]

b. Transitions et relaxations thermiques

Le spectre du Nafion[®] comprend 2 à 3 transitions selon les auteurs. Dans une étude préliminaire, Yeo et Eisenberg [98] ont montré pour un Nafion[®] sous forme acide (EW=1365 g.mol⁻¹) l'existence de trois transitions (Figure 30) dont l'identification serait, selon ces auteurs, une signature de la morphologie du polymère : phase amorphe et agrégats ioniques.

- La première nommée α vers 110°C (maximum $\tan\delta$) est considérée comme la transition vitreuse des régions non ioniques (apolaires) puisque l'eau avait peu d'influence sur la magnitude la position du pic (Tableau 1).
- Une transition β pour le même ionomère à sec est observée vers 20°C. Celle-ci se décale vers les faibles températures en augmentant la teneur en eau du polymère. Ce pic est attribué à la relaxation des régions ioniques polaires riches en eau.
- Une transition γ vers -100°C serait due à de petits mouvements locaux des groupes fluorocarbonés du squelette.

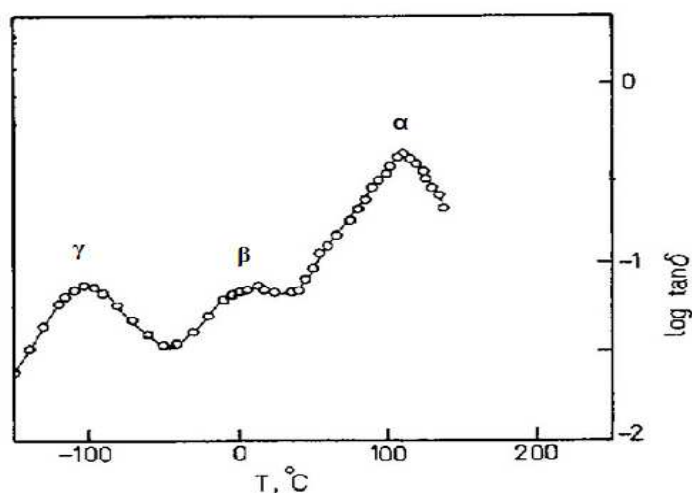


Figure 30: Courbe représentant le logarithme de tangente δ en fonction de T pour un échantillon de Nafion[®] sous forme acide (α , β , γ représentent les transitions. Conditions mesures : 1Hz, -150°C à 250°C) [98]

Tableau 1: Influence de l'eau sur les températures des transitions α et β [98]

	T_{α} (°C)	T_{β} (°C)
0 H ₂ O/SO ₃ H	111	23
3 H ₂ O/SO ₃ H	109	-62

Dans un travail ultérieur, Kyu et Eisenberg [99] suggèrent que l'attribution des transitions α et β est inversée en faisant l'analogie avec les études faites sur des ionomères hydrocarbonés dont le spectre de tangente δ présente également 3 pics. Le pic β serait associé à la transition vitreuse de la matrice. Le pic α , qui a la plus grande intensité est considéré comme température de transition vitreuse des régions ioniques dont on voit cette fois-ci la sensibilité à la teneur en eau, le degré de neutralisation du polymère et la charge du contre ion utilisé (Figure 31).

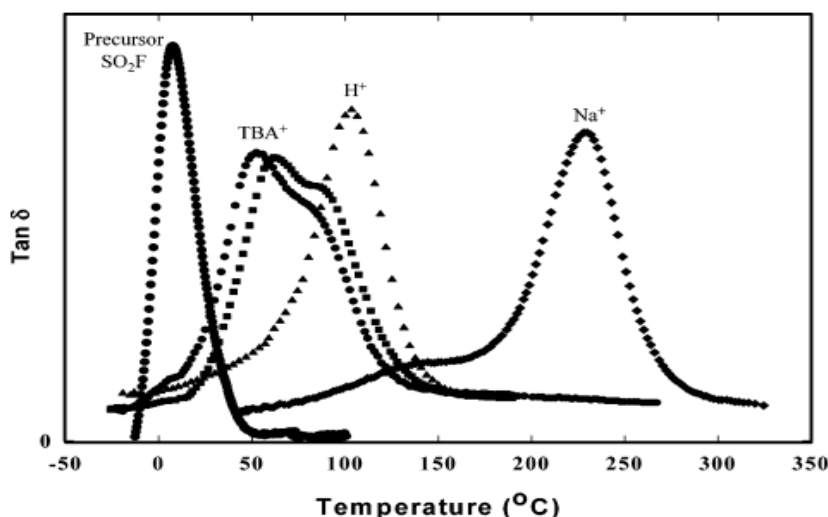


Figure 31: Tangente δ en fonction de la température pour différentes formes de Nafion [99, 100] (TBA⁺: tetrabutylammonium)

Récemment, la corrélation des mesures en dynamique mécanique DMA avec ceux de la RMN du solide à température variable et SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) d'une membrane Nafion neutralisée par une série d'ions alkylammonium (Figure 32), a permis précisément d'attribuer la relaxation α aux mouvements simultanées de la chaîne latérale et de la chaîne principale facilités par une déstabilisation des interactions électrostatiques dans les agrégats ioniques. Quant à la relaxation β , elle est associée aux mouvements locaux de la chaîne principale dans le cadre d'un réseau électrostatique de chaînes réticulées. Par comparaison au comportement d'autres types de polymères semi cristallins, cette relaxation β est associée à la température de transition vitreuse réelle du Nafion neutralisé [101]. Une corrélation ultérieure des mesures en DMA avec ceux de la spectroscopie diélectrique a permis de confirmer que l'origine de la transition β d'un Nafion sous la forme acide ou neutralisé correspond aux mouvements locaux de la chaîne principale [102].

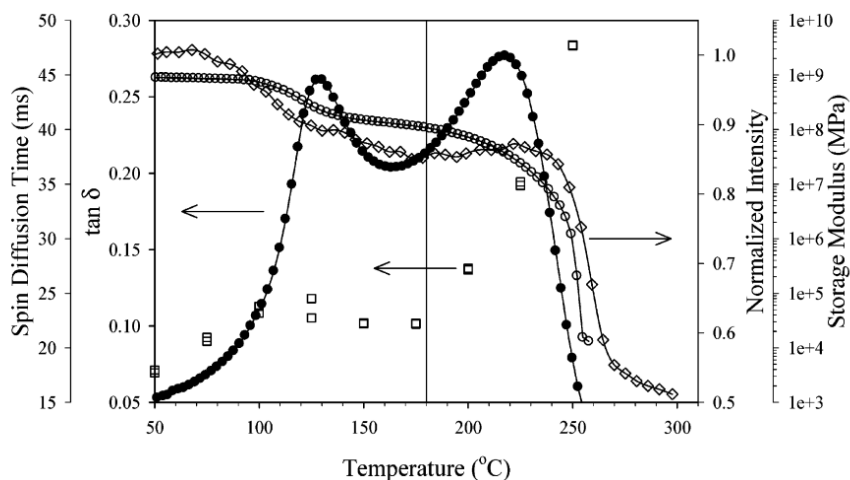


Figure 32 : Corrélation entre $\tan \delta$ DMA (cercle fermé), module de young DMA (cercle ouvert), SAXS (losange), NMR (carreau) pour un Nafion –TMA⁺ (Tetraméthylammonium) [101]

Di Noto *et al.* [103] ont réalisé des mesures en spectroscopie diélectrique BDS (Broad-Band Dielectric Spectroscopic) sur un Nafion 117, à l'état sec et hydraté, dans le but d'apporter une meilleure compréhension des origines moléculaires des différentes relaxations observées en DMA. Trois transitions diélectriques (α , β , γ) identiques à celles de la DMA ont été révélées (Figure 33). A température ambiante, la relaxation principale enregistrée à faible fréquence (10^{-1} , 10^4 Hz) correspond à la relaxation α (fréquence dépendante) attribuée aux mouvements locaux des domaines ioniques du Nafion alors que la relaxation γ est assignée aux mouvements locaux des groupements acides.

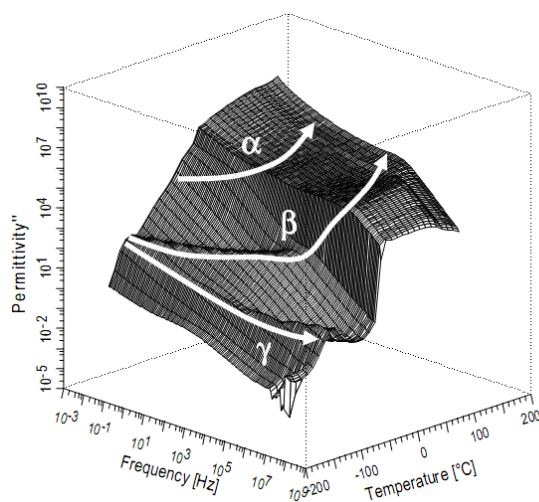


Figure 33 : Partie imaginaire de la permittivité complexe (associée aux pertes diélectriques) en fonction de la fréquence et de la température pour un film Nafion hydraté. Gamme fréquence (10^{-2} Hz-10 MHz), Température -155 à 155°C

A.Ghielmi *et al.* [42] ont étudié l'influence de la longueur des chaînes latérales sur la relaxation α . Une différence de l'ordre de 60°C est observée pour la relaxation α entre un Hyflon® Ion (now Aquivion®) de courtes chaînes (SSC EW 850) et un Nafion® de longues chaînes (LSC EW 1100). Par conséquent, les membranes à courtes chaînes sont considérées comme les plus appropriées pour le fonctionnement en pile au delà de 100°C.

A ce stade, l'attribution des transitions dans le spectre thermomécanique, ainsi que la comparaison des différentes études dans la littérature, est sujette à caution. On peut en particulier noter que les résultats dépendent fortement des conditions opératoires [104] (séchage de l'échantillon, vitesse de chauffe) ainsi que des caractéristiques de la membrane telle que la capacité d'échange ionique (CEI).

II.3.4 Propriétés mécaniques

Quelques auteurs suggèrent que le comportement mécanique des membranes perfluorées sulfoniques est composé de deux parties : une partie dite élastique qui correspond à un comportement Hookien suivie d'une partie plastique associée à un comportement mécanique non réversible. Bien que ce comportement soit effectivement mis en évidence expérimentalement, la forme de cette courbe peut parfois également évoquer un élastomère. Ce comportement dépend fortement de la température, de l'humidité, du prétraitement de la membrane, ainsi que la nature du contre ion [105, 106] dont la présence affecte le polymère (Figure 34).

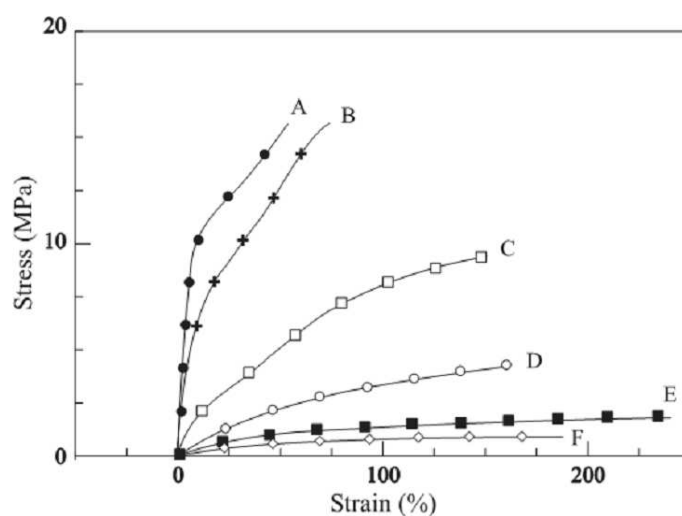


Figure 34: Courbes de traction de Nafion sous forme acide obtenues à différentes températures: A à température ambiante, B à 60°C , C à 90°C , D à 120°C, E à 150°C, F à 180°C

Récemment, G.Alberti *et al.* [107] ont étudié l'influence de la teneur en eau sur les propriétés mécaniques des membranes Nafion® après traitement thermique et hygrothermique. La Figure 35 montre une relation proposée par les auteurs entre le module de Young et la prise en eau des membranes. A forte teneur en eau, la chute de module s'explique, toujours selon ces mêmes auteurs, par un effet de plastification.

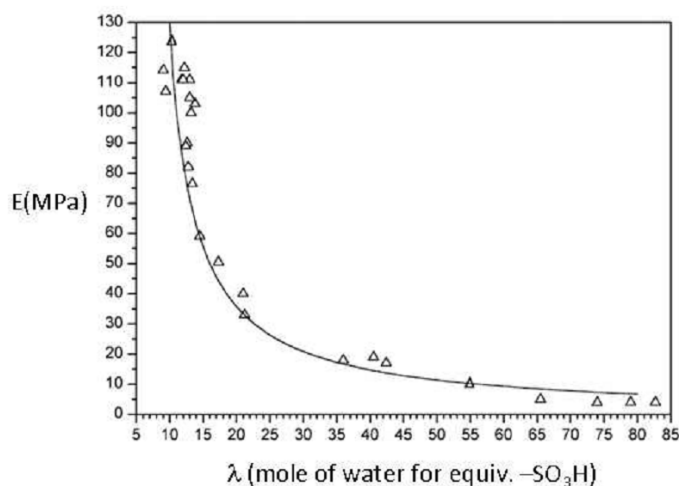


Figure 35: Effet de la prise en eau sur le module de Young d'une membrane Nafion [107]

Plusieurs groupes de recherche ont mis en évidence que les propriétés mécaniques des membranes sulfonées sont altérées par une contamination cationique. Iwai *et al.* [97] observent une augmentation de la rigidité de la membrane sous l'influence des cations. La diminution du module de Young est bien évidente pour les cations divalents et trivalents qui augmentent l'hydrophilie du Nafion® (Figure 36).

Form	Tensile strength (Mpa)		Elongation at break (%)		Water uptake (%)
	Average	Standard deviation	Average	Standard deviation	
Acid form	41.67	1.26	106.31	3.85	10.26
Li form	48.05	4.65	70.61	5.46	10.65
Na form	45.16	1.69	62.61	3.57	7.98
K form	37.14	2.10	72.12	5.23	7.53
Mg form	30.14	1.96	77.00	7.32	16.67
Ca form	33.98	1.31	85.32	4.57	14.71
Al form	33.11	1.42	80.68	11.53	18.88

Figure 36: Paramètres mécaniques extraits pour des différentes formes cationiques du Nafion® à 25°C [97]

Le comportement mécanique des membranes à chaînes courtes de type Hyflon® Ion (now Aquivion®) (EW 850) est similaire à celui de la membrane Nafion® (EW 1100) selon Ghielmi *et al.* [108]. Malgré la différence de leur capacité d'échange ionique, les auteurs suggèrent que cette similitude est liée à un même degré de cristallinité des deux ionomères.

III. La pollution cationique dans les systèmes pile

Cette partie concerne la pollution cationique des systèmes PEMFC (*in-situ*) : sa mise en évidence et ses conséquences sur le fonctionnement de la pile.

III.1. Origine de la pollution cationique

La pollution peut affecter d'une manière significative les performances et la durabilité des PEMFC [26]. Les cations, de part leur pouvoir de substitution des protons de la membrane, représentent une part importante de la modification chimique de la phase organique. Les impuretés cationiques, en particulier NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} , Pt^{x+} , peuvent provenir de différentes sources, mais la qualité de l'air, du combustible et les composants de la pile en constituent les principales.

L'ammoniac est considéré comme l'un des principaux contaminants présents dans le combustible à côté du monoxyde de carbone (CO) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) dans le cas d'une opération basée sur un gaz de reformage. Dans l'environnement acide de la membrane, l'ammoniac est converti en ion ammonium NH_4^+ [26, 109]. D'autres polluants peuvent atteindre le système par la purge d'air comme le sodium Na^+ (près des environnements côtiers), le calcium Ca^{2+} et le magnésium Mg^{2+} provenant des produits de dégivrage [110].

Outre les contaminants provenant de l'air ou du combustible, des cations métalliques (Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ...) peuvent être introduits par corrosion des différents composants du stack telles que notamment les plaques bipolaires [26, 111-113]. L'analyse élémentaire de la composition des eaux de sortie des côtés cathodique et anodique a révélé une concentration en contaminants métalliques allant de la centaine de ppb [114] à la dizaine de ppm [111, 115], soit des quantités bien supérieures à celles des contaminants pouvant provenir des autres composants de la pile [116]. Le système est également susceptible de polluer les membranes par l'intermédiaire du liquide de refroidissement [26].

D'autres composants de l'assemblage membrane-électrode peuvent également être sources de pollution, tels que les couches actives et le sub-gasket (Co^{x+} , Si) [26, 117].

Finalement, des impuretés cationiques ont été révélées dans la membrane (K^+ , Na^+) qui proviennent de l'étape d'hydrolyse du précurseur du Nafion® et qui peuvent précipiter sous forme de cristaux NaF ou KF [118, 119]. Le Tableau 2 ci-dessous regroupe une large représentation des contaminants cationiques reportés dans la littérature.

Tableau 2: Sources de pollution cationique reportées dans la littérature

Impuretés cationiques ou métalliques	Origine	Référence
NH_4^+	Reformage hydrogène	[26, 109, 120]
Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Air	[110]
K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{x+} , Cr^{x+} , Co^{x+} , Pt^{II} , Pt^{IV}	Assemblage membrane-électrode	[26, 118, 119, 121, 122]
Si	Sub-gasket	[26, 117]
Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}	Plaques bipolaires	[26, 112, 113]
Si, Al, S, K, Fe, Cu, Cl, V, Cr	Eau déionisée et liquide de refroidissement	[26]

Il est relativement bien admis que ces cations se substituent aux protons des membranes à cause de leur plus grande affinité avec les groupements sulfoniques. Les conséquences sur les propriétés d'usage sont indirectes, mais les performances de la pile sont réduites par des modifications de la conductivité de l'électrolyte et de la gestion de l'eau des cœurs de pile.

III.2. Effet de la pollution cationique sur les performances des systèmes

III.2.1. Méthodes de caractérisation des AME en système

La dégradation des performances des AME due à la pollution cationique peut être mise en évidence au cours du fonctionnement de la pile, soit en établissant les courbes de polarisation du système, soit en recourant à la spectroscopie d'impédance électrochimique sur un banc de test en laboratoire.

a. Courbes de polarisation

Une méthode typique pour la mesure des performances d'une cellule ou stack est de mesurer la variation de tension en fonction de la densité de courant demandée. Ce graphe est appelé courbe de polarisation. La tension à courant nul, à 25°C est de 1,23 V correspondant au potentiel redox du couple hydrogène/oxygène. Le point de fonctionnement nominal d'une cellule (I_N) est pris généralement autour de 0,6-0,7 V et 1.5-2 A/cm².

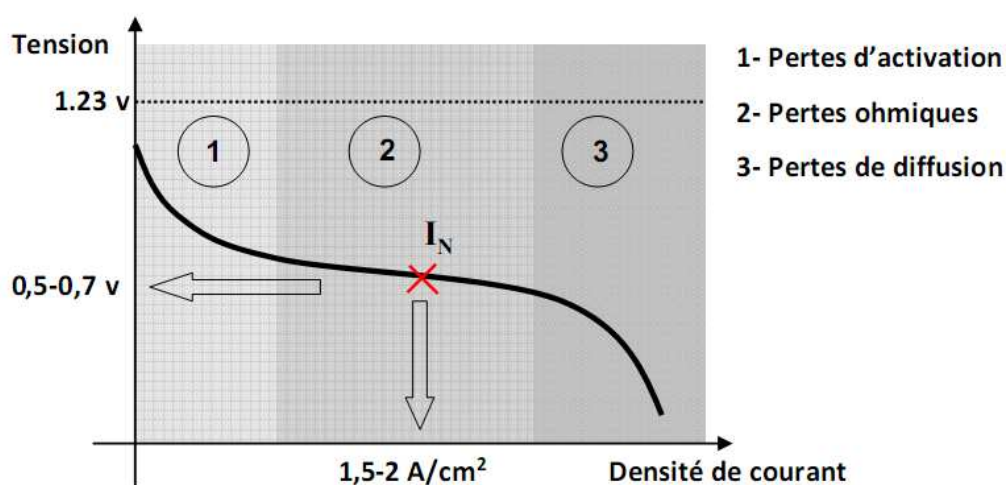


Figure 37: Courbe de polarisation théorique

La courbe de polarisation est couramment divisée en trois régions, à cause des différents phénomènes limitant la puissance (Figure 37) :

- 1- La surtension d'activation est directement liée au transfert de charges et à la cinétique des réactions électrochimiques. Elle dépend de la surface active du catalyseur (nature et quantité).
- 2- La surtension de résistance provient de la résistance que rencontre le flux d'ions en traversant l'électrolyte et de celle que rencontrent les électrons dans les électrodes et le circuit électrique. Ces pertes ohmiques peuvent être réduites en diminuant l'épaisseur de l'électrolyte ou en augmentant sa conductivité protonique.
- 3- La surtension de concentration : ce phénomène, visible pour une densité de courant élevée, est dû à la limitation de la diffusion du gaz à travers les électrodes

poreuses, à la dissolution des réactants ou des produits dans l'électrolyte et à la diffusion des réactifs ou des produits du site de la réaction vers l'électrolyte.

b. Caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet d'évaluer la résistance de la membrane, les transports de matières et les transferts de charges aux électrodes [123, 124]. La Figure 38 présente l'évolution des diagrammes Nyquist avant et après 1800h de fonctionnement en pile. La résistance de la membrane correspond au module de l'impédance quand la partie imaginaire s'annule et à la largeur du demi-cercle à la résistance de polarisation.

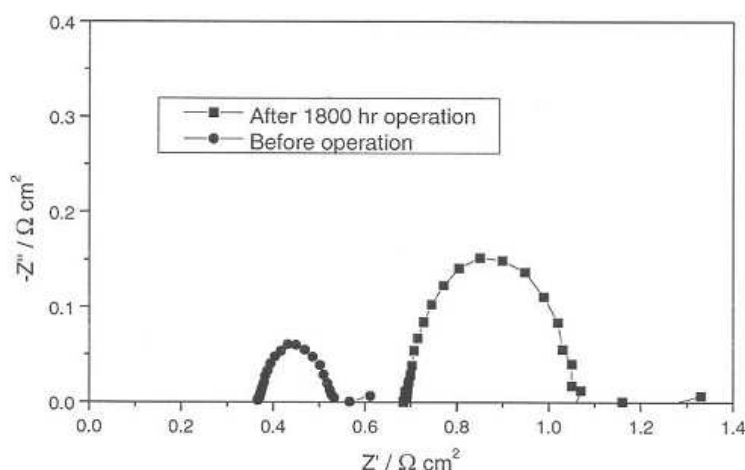


Figure 38: Diagramme d'impédance avant et après 1800 heures de fonctionnement en pile O_2/H_2 75°C ; 1 atm [117]

Les auteurs [117] indiquent qu'un vieillissement in situ de 1800h conduit à une augmentation de la résistance haute fréquence et de la résistance de polarisation attribuées à une délamination à l'interface membrane/électrodes et à une contamination de l'électrolyte. Par ailleurs, cette technique permet la mise en évidence des phénomènes d'assèchement ou de saturation en eau d'une AME au sein d'un stack [125, 126] (Figure 39) .

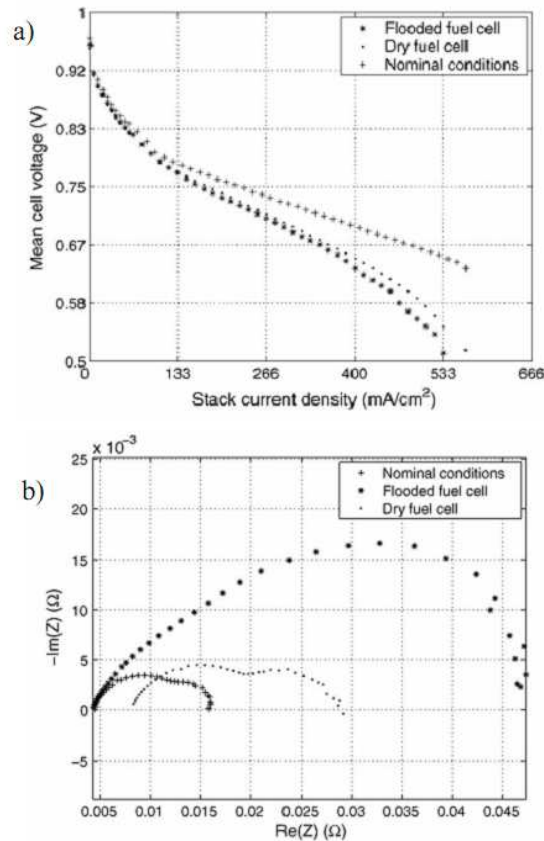


Figure 39: Etude de l'assèchement ou la saturation en eau d'une AME au sein d'un stack ;
a) courbes de polarisation, b) diagramme d'impédance [125]

III.2.2. Les différents polluants et leurs effets sur les performances de la pile

Plusieurs études sont menées afin de comprendre les effets de la pollution cationique sur les performances en pile. Ces études peuvent être divisées en deux groupes :

- Le premier concerne l'injection d'un type de contaminant dans le courant d'alimentation en gaz et le suivi des conséquences sur les performances au cours du temps.
- Le deuxième concerne la pollution des cellules par différentes concentrations contrôlées en polluants, afin de voir l'effet du taux de pollution sur les performances au cours du temps.

Le degré de contamination dépend de la nature du cation, de sa concentration, de la durée d'exposition au système pile et des conditions opératoires. L'impact de l'ion ammonium NH_4^+ est le plus souvent étudié parmi les impuretés cationiques à cause de la mise en place des spécifications standards pour la pureté de l'hydrogène.

a. Ion Ammonium (NH_4^+)

Les performances de la pile chutent de façon considérable lorsque quelques traces d'ammoniac NH_3 sont présentes dans le combustible. Une concentration en ammoniac inférieure à 0,3 ppm dans les gaz semble suffisante pour induire une dégradation des performances dans les piles au cours du temps [127]. Le degré de contamination évalué par la perte de performance du système dépend de la concentration en ammoniac et de la durée d'exposition aux cellules [128, 129]. Il s'agit donc d'un processus cumulatif (Figure 40). Ces pertes sont dues à une limitation de la conductivité protonique dans la membrane, ainsi que dans l'ionomère de la couche active elle-même causée par le remplacement des protons par des ions NH_4^+ . Néanmoins, les pertes en performances sont partiellement récupérées après fonctionnement sans l'ajout de contaminants [129].

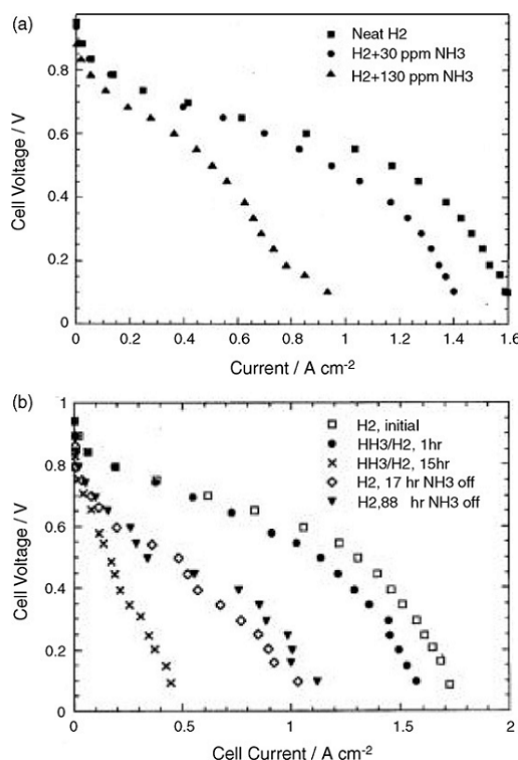


Figure 40: Effet de la concentration et de la durée d'exposition à l'ammoniac sur les performances en cellules à 80°C ; a) différentes concentrations; b) exposition à long terme à 30ppm NH₃ côté anode

b. Ions alcalins et alcalino-terreux

Des dégradations similaires à celles reportées dans le cas de l'ion ammonium sont observées quand 1M d'une solution de chlorure de sodium NaCl est injectée au flux d'air d'une PEMFC à un débit de l'ordre 1ml/min [130]. Ces effets sont montrés dans la Figure 41. Contrairement aux ions NH_4^+ , ces pertes ne sont pas récupérées en remplaçant l'air contaminé par de l'air pur et les performances ont continué à se dégrader pendant 10h de fonctionnement. Mikkola *et al.* [130] supposent que le processus présente un fort caractère irréversible ; autrement dit, que ces ions peuvent rester pour une longue durée à l'intérieur de la membrane même quand la contamination serait arrêtée. Contrairement aux attentes, les ions chlorure ne semblent pas affecter les performances de la cellule et les effets étaient plus faibles que prévu.

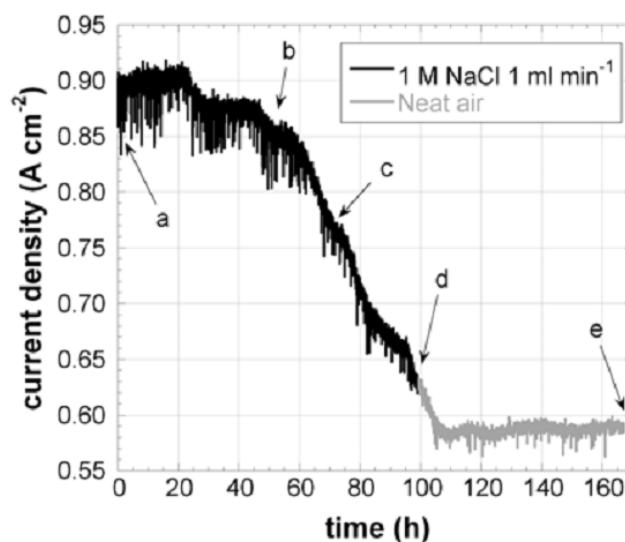


Figure 41: Effet de l'injection d'1M de NaCl côté cathode à un débit de 1ml/min sur les performances d'une cellule à tension constante 0,6V ; a) 1,1h ; b) 53,4h ; c) 71,6h ; d) 99,2h ; e) 167,3h [130]

Wakizoe *et al.* [110] ont étudié l'impact de la contamination de l'ion calcium Ca^{2+} sur les mono cellules contenant une membrane Aciplex S1004. Une chute de performance considérable, surtout à forte densité de courant, se produit en remplaçant une faible quantité de protons de l'ordre de 0,5%. Les membranes les plus contaminées (11% des protons seraient substitués) ont montré une diminution de la densité de courant de l'ordre de 2/3 à 0,6V comparées aux échantillons non contaminés. D'autre part, la résistance de la cellule augmente avec un taux de pollution nettement moins important. Ohashi *et al.* [131] ont

localisé l'ion calcium dans la cellule qui se trouve réparti dans la membrane et les électrodes, mais pas dans les couches de diffusion.

Récemment, des courbes de polarisation, enregistrées pour des cellules contaminées avec différents taux en césium Cs^+ , ont montré une diminution de performances monotone avec le taux de pollution [132]. Cette contamination concerne les trois régions de la courbe de polarisation (Figure 42). Les courbes sont altérées de manière significative dès les faibles taux de substitution (environ 10%) des protons de la membrane. L'effet de la pollution en césium est également visible sur le spectre d'impédance (Figure 43). Keinitz *et al.* [132] ont démontré que l'accumulation de ces contaminants se produit côté cathode de la membrane limitant ainsi la cinétique de réduction de l'oxygène. A côté, un gradient de concentration en contaminants est observé le long de la cellule. Ce dernier, qui gêne le transport des protons, est responsable de la diminution du potentiel thermodynamique et du courant limite de la cellule. Contrairement à Mikkola *et al.* [130], une augmentation des performances est décelée quand la source de contamination est arrêtée. L'origine de la réversibilité n'est pas connue. Il est possible que les protons en très grand nombre lors du fonctionnement de la pile se substituent à nouveau aux contaminants.

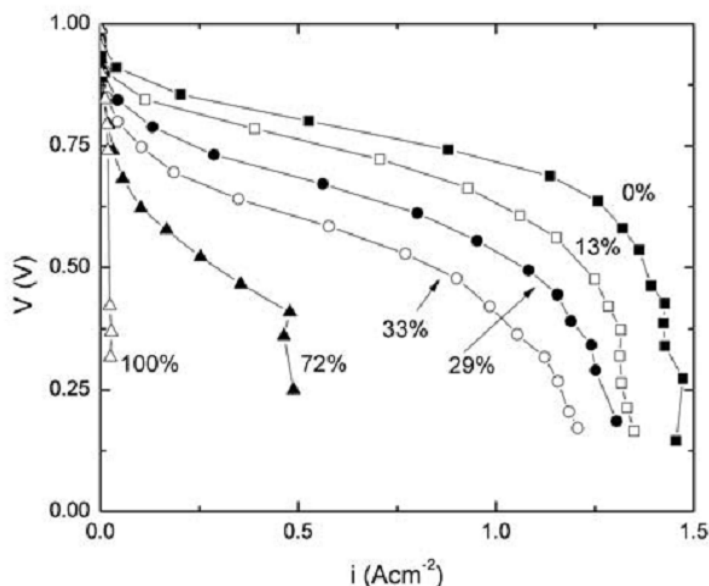


Figure 42: Courbe de polarisation de cellules polluées à différents taux en césium. Le pourcentage représente la quantité de protons remplacés dans la membrane (AMEs 3M (St. Paul, MN), Nafion® EW1000 28 μm ,) ; H_2/air , humidifiant anode 90°C, humidifiant cathode 85°C [110]

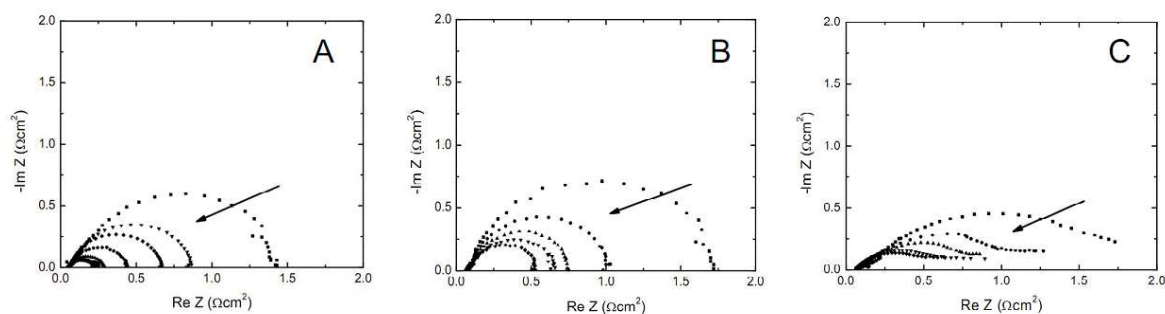
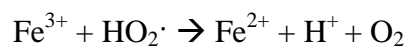
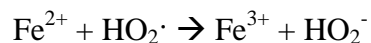
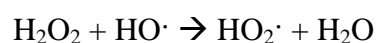
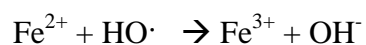


Figure 43: Spectre d'impédance des cellules contaminées au césium. A) 0% ; B) 13%, C) 72% de protons sont remplacés par l'ion césium. Les courbes représentent des courants de densité de 20,40,60,80,100 mA.cm⁻² respectivement. Les flèches indiquent le sens de l'augmentation de la densité de courant [110].

c. Les produits de la corrosion

Les contaminants issus de la corrosion du système proviennent essentiellement des composants métalliques, notamment les plaques bipolaires mais également d'autres composants. St Pierre *et al.* [133] montrent que les chutes en performances induites par les ions Fe³⁺ sont singulièrement importantes par comparaison avec d'autres métaux. Le mécanisme supposé est lié à une interaction forte des ions Fe³⁺ avec les sites sulfoniques. Par ailleurs, la présence des ions Fe³⁺ favoriserait la formation de radicaux hydroxyl OH[•] ou hydroperoxy HO₂[•] selon le mécanisme :



D'ailleurs, dans les travaux de Pozio *et al.* [114] les ions dérivés du fer des plaques bipolaires en acier inoxydable conduisent à une dégradation chimique de la membrane Nafion[®], mise en évidence indirectement par le dosage des ions fluorures dans les eaux en sortie de pile.

Greszler *et al.*[134] ont étudié l'effet des ions Ni^{2+} et Cu^{2+} en injectant des solutions de NiSO_4 et CuSO_4 à la cathode de la pile. Cette contamination implique des chutes de performances dominées par une augmentation de la résistance et une diminution du courant limite au cours du temps. Chen et al. [135] ont montré que les performances d'une cellule DMFC chutent rapidement quand la concentration en Fer et Chrome dépasse les 1×10^{-4} M avec un effet plus prononcé de l'ion Cr^{3+} par rapport au Fe^{3+} (Figure 44).

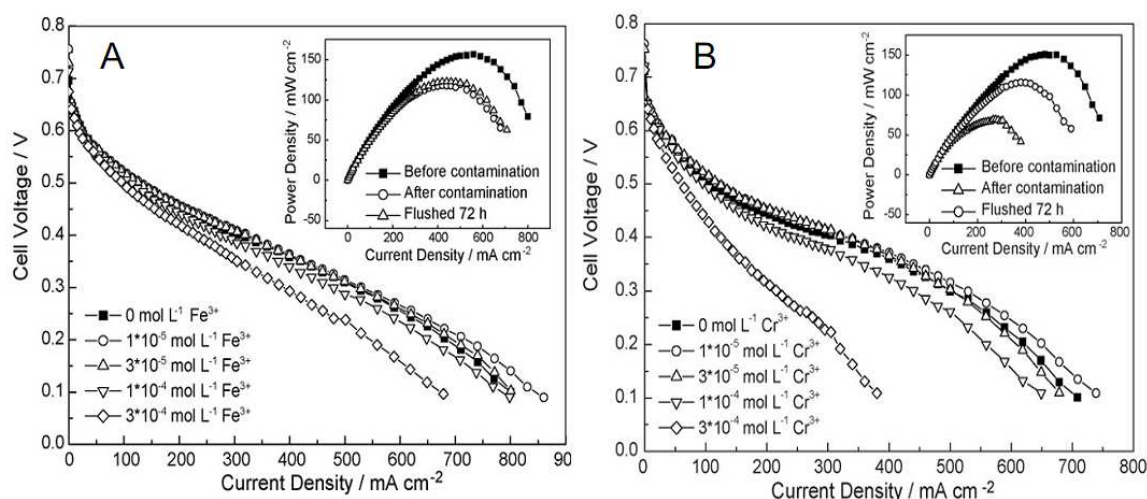


Figure 44- Performance d'une mono cellule DMFC polluée au
A) Fe^{3+} B) Cr^{3+} (80°C , anode : 1mol/L solution méthanol, cathode : 0,2 MPa O_2)

Il est évident que la présence des cations dans une PEMFC induit des chutes de performances considérables dans les différentes parties de la courbe de polarisation même à des faibles taux en polluants. Cependant, il n'a pas encore été possible de corrélérer précisément le contenu en cations de L'AME avec les performances de la pile, d'autant que les conséquences sur une mono cellule sont souvent différentes de celles d'un stack entier.

IV. Conclusion

A travers cette étude bibliographique, l'effet de la pollution cationique représente un des problèmes majeurs à la durabilité à long terme des systèmes PEMFC. Les faibles quantités (allant de 0,1 à 1ppm) en polluants montrent à quel point des taux faibles peuvent affecter significativement les performances de la pile. Pour une substitution totale des protons, une membrane Nafion® de 50µm d'épaisseur, de poids équivalent 1100 et contenant approximativement 9 µmol de sites sulfonique/cm² ne requiert que 206µg de Na⁺, 115µg de NH₄⁺ ou 62µg de Li⁺ par cm² [110].

Au niveau du système global, il est possible de suivre l'impact de la pollution de la membrane sur les performances obtenues. Toutes les études publiées dans ce domaine concluent que cet impact est d'une grande importance. Les mécanismes de dégradation, peuvent être analysés suivant plusieurs méthodes de caractérisation plutôt macroscopique, en particulier les techniques électrochimiques classiques (mesure des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance, voltamétrie cyclique). Au regard de la littérature, la pollution cationique est mise en évidence par une réduction de la puissance de la pile généralement accentuée par la concentration et le temps d'exposition. Cette perte de performance est corrélée à une diminution du courant limite et une augmentation de la résistance haute fréquence (RHF).

Si les conséquences macroscopiques sont bien établies, elles ne permettent pas, à elles seules, d'identifier et de comprendre les mécanismes de dégradation des membranes, ni de prédire la durée de vie et les performances à long terme de la PAC. Une « approche matériaux » est donc nécessaire, afin de comprendre les effets directs de ces contaminants à l'échelle microscopique et microstructurale et de les corrélérer aux données électrochimiques. Pourquoi certains ions présentent-ils des effets réversibles alors que d'autres séjournent plus longtemps ? Pourquoi certains ions tels que Ca²⁺, Cr³⁺ ou Fe³⁺ présentent-ils des effets plus prononcés en termes d'amplitude des chutes de performances ?

Il est à noter que peu d'études relatives à la pollution cationique comparent les effets des contaminants entre eux. Ces études sont souvent classées par nature de l'ion ou famille d'ions. Ce travail de thèse est basé sur l'analyse d'une large série de cations susceptibles de se substituer aux protons de la membrane. L'objectif est d'une part d'identifier, voire de

comprendre, les paramètres contrôlant les propriétés de ces membranes échangeuses d'ions et d'autre part de développer des outils de caractérisation et de diagnostic. Avant de faire ce travail, une étude de l'influence de la capacité d'échange ionique (CEI) sur la microstructure et les propriétés des membranes à l'état neuf s'avère nécessaire.

Références

1. Costamagna, P. and S. Srinivasan, *Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects*. Journal of Power Sources, 2001. **102**(1-2): p. 242-252.
2. Li, X. and I. Sabir, *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(4): p. 359-371.
3. Cheng, T., *Bipolar Plates and Plate Materials*, in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. 2009, CRC Press.
4. Hermann, A., T. Chaudhuri, and P. Spagnol, *Bipolar plates for PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(12): p. 1297-1302.
5. Antunes, R.A., et al., *Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. **35**(8): p. 3632-3647.
6. Besmann, T.M., et al., *Optimization of a Carbon Composite Bipolar Plate for PEM Fuel Cells* Materials Research Society Proceedings, 2003. **756**: p. F7.1.1-F7.1.7.
7. Haack, D., *Scale up of carbon/carbon bipolar composite*. Annual progress Report, U.S DOE Hydrogen Program 2004
8. Middelmann, E., et al., *Bipolar plates for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **118**(1-2): p. 44-46.
9. Müller, A., et al., *Injection moulding of graphite composite bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 467-471.
10. Deanna N. Busick and Mahlon S. Wilson, *Low-cost composite materials for PEFC bipolar plates*. Fuel Cells Bulletin, 1999. **2**(5): p. 6-8.
11. Cindrella, L., et al., *Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells--A review*. Journal of Power Sources, 2009. **194**(1): p. 146-160.
12. Blanco, M. and D. Wilkinson, *Diffusion Layers*, in *Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. 2009, CRC Press.
13. Ralph, et al., *Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells : Performance in single cells and Ballard stacks*. Vol. 144. 1997: Electrochemical Society.
14. Velayutham, G., et al., *Effect of PTFE Content in Gas Diffusion Media and Microlayer on the Performance of PEMFC Tested under Ambient Pressure*. Fuel

- Cells, 2007. **7**(4): p. 314-318.
15. Lufrano, F., et al., *Improvement in the diffusion characteristics of low Pt-loaded electrodes for PEFCs*. Journal of Applied Electrochemistry, 1999. **29**(4): p. 445-448.
 16. Litster, S. and G. McLean, *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. **130**(1-2): p. 61-76.
 17. Smirnova, A., et al., *Novel carbon aerogel-supported catalysts for PEM fuel cell application*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(2): p. 149-158.
 18. Marie, J., et al., *Highly dispersed platinum on carbon aerogels as supported catalysts for PEM fuel cell-electrodes: comparison of two different synthesis paths*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **350**: p. 88-96.
 19. Caillard, A., *Elaboration d'électrodes de pile à combustible par plasma*. Université d'Orléans, 2006.
 20. Kadjo, A.J.J., et al., *Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation*. Journal of Power Sources, 2007. **172**(2): p. 613-622.
 21. Biylkoglu, A., *Review of proton exchange membrane fuel cell models*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. **30**(11): p. 1181-1212.
 22. Gottesfeld, S. and J. Pafford, *A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures*. Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(10): p. 2651-2652.
 23. Chung, C.C., et al., *Improvement of CO Tolerance of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) by an Air-Bleeding Technique*. ASME Conference Proceedings, 2005. **2005**(37645): p. 215-221.
 24. Sung, L.Y., et al., *The Influence of Air-Bleeding on Co-Poisoning of PEM Fuel Cell*. ASME Conference Proceedings, 2004. **2004**(41650): p. 621-624.
 25. Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 2003. **114**(1): p. 32-53.
 26. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
 27. Péron, J., et al., *The effect of dissolution, migration and precipitation of platinum in Nafion®-based membrane electrode assemblies during fuel cell operation at high potential*. Journal of Power Sources, 2008. **185**(2): p. 1209-1217.

28. Borup, R., et al., *Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation*. Chemical Reviews, 2007. **107**(10): p. 3904-3951.
29. Tarasevich, M., et al., *Corrosion and degradation of platinum-based electrocatalysts in concentrated phosphoric acid*. Protection of Metals, 2008. **44**(7): p. 683-687.
30. Di Noto, V., et al., *Pd-Co carbon-nitride electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(4): p. 1604-1617.
31. Peron, J., et al., *Fuel cell catalyst layers containing short-side-chain perfluorosulfonic acid ionomers*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 179-181.
32. Passalacqua, E., et al., *Nafion content in the catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells: effects on structure and performance*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(6): p. 799-805.
33. Paganin, V.A., E.A. Ticianelli, and E.R. Gonzalez, *Development and electrochemical studies of gas diffusion electrodes for polymer electrolyte fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 1996. **26**(3): p. 297-304.
34. Antolini, E., et al., *Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC*. Journal of Power Sources, 1999. **77**(2): p. 136-142.
35. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
36. Gibbs, H.H. and R.N. Griffin, in (*E. I. du Pont de Nemours & Co.*). 1962, US Patent 3,041,317
37. Helen M, et al., *Strategies for the design of membranes for fuel cells*. Photo/electrochemistry & photobiology in the environment, energy and Fuel, 2006: p. 1-42.
38. Aelterman, P., et al., *Microbial fuel cells operated with iron-chelated air cathodes*. Electrochimica Acta, 2009. **54**(24): p. 5754-5760.
39. Eisman, G.A., *The application of Dow Chemical's perfluorinated membranes in proton-exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 1990. **29**(3-4): p. 389-398.
40. Paddison, S.J. and J.A. Elliott, *On the consequences of side chain flexibility and backbone conformation on hydration and proton dissociation in perfluorosulfonic acid membranes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2006. **8**(18): p. 2193-2203.
41. Ezzell, B.R. and W.P. Carl, (Dow Chemical Co.), 1988: p. EP Patent, 289869,.

42. Ghielmi, A., et al., *Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 108-115.
43. Steven Hamrock, et al., *New Proton Exchange Membrane Development*, 3M Center. 2010.
44. Hoshi, N., et al., *Membrane electrode assembly for polymer electrolyte fuel cell*. 2005: US Patent 2005130006.
45. Hoshi, N. and M. Ikeda, *Perfluorosulfonic acid polymer* 2005: Japan Patent 2005048121.
46. Watakabe, A., *Polymer electrolyte fuel cell, electrolyte material therefore and method of its production*. 2005: US Patent 2005037265.
47. Nouel, K.M. and P.S. Fedkiw, *Nafion®-based composite polymer electrolyte membranes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(16-17): p. 2381-2387.
48. Liu, C. and C.R. Martin, *Ion-Transporting Composite Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(10): p. 3114-3120.
49. Zhu, X., et al., *Challenging reinforced composite polymer electrolyte membranes based on disulfonated poly(arylene ether sulfone)-impregnated expanded PTFE for fuel cell applications*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(4): p. 386-397.
50. Rodgers, M.P., et al., *The effect of spatial confinement of Nafion® in porous membranes on macroscopic properties of the membrane*. Journal of Membrane Science, 2008. **321**(1): p. 100-113.
51. Liu, F., et al., *Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications*. Journal of Membrane Science, 2003. **212**(1-2): p. 213-223.
52. Ramya, K., et al., *Effect of solvents on the characteristics of Nafion®/PTFE composite membranes for fuel cell applications*. Journal of Power Sources, 2006. **160**(1): p. 10-17.
53. Lin, H.-L., et al., *Effect of Triton-X on the preparation of Nafion/PTFE composite membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. **237**(1-2): p. 1-7.
54. Liu, W., K. Ruth, and G. Rusch, *Membrane durability in PEM fuel cells*. Journal of New Materials for Electrochemical Systems 2001. **4**: p. 227-231.
55. *DuPont launches Nafion XL MEA*. Fuel Cells Bulletin, 2009. **2009**(7): p. 10-10.
56. Heitner-Wirguin, C., *Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications*. Journal of Membrane Science, 1996. **120**(1): p.

- 1-33.
57. Grot, W., *Manufacture*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 9-43.
58. Delmas, F., *Production de chlore et de soude par le procédé à membrane échangeuse d'ions*. 1994: EDP sciences.
59. Song, M.-K., et al., *Chemically-modified Nafion®/poly(vinylidene fluoride) blend ionomers for proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. **117**(1-2): p. 14-21.
60. Sauguet, L., B. Ameduri, and B. Boutevin, *Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(10): p. 1814-1834.
61. Zhou, Z., et al., *Molded, High Surface Area Polymer Electrolyte Membranes from Cured Liquid Precursors*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(39): p. 12963-12972.
62. Herring, A.M., *Inorganic-polymer composite membranes for proton exchange membrane fuel cells*. J Macromolecular Sci. Part C Polym Rev 2006. **46**: p. pp. 245–296.
63. Di Noto, V., et al., *Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt.% of MxOy (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W): Part I. Synthesis, properties and vibrational studies*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(4): p. 1618-1627.
64. Di Noto, V., et al., *Hybrid inorganic-organic proton conducting membranes based on Nafion and 5 wt% of MxOy (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W). Part II: Relaxation phenomena and conductivity mechanism*. Journal of Power Sources, 2009. **187**(1): p. 57-66.
65. Adjemian, K.T., et al., *Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(3): p. A256-A261.
66. Di Noto, V., et al., *Structure-Relaxation Interplay of a New Nanostructured Membrane Based on Tetraethylammonium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid and Neutralized Nafion 117 for High-Temperature Fuel Cells*. Journal of the American Chemical Society. **132**(7): p. 2183-2195.
67. Zhao, D., et al., *MnO₂/SiO₂-SO₃H nanocomposite as hydrogen peroxide scavenger for durability improvement in proton exchange membranes*. Journal of Membrane Science. **346**(1): p. 143-151.
68. Xiao, S., et al., *Degradation location study of proton exchange membrane at open*

- circuit operation*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(16): p. 5305-5311.
69. Gierke, T.D., G.E. Munn, and F.C. Wilson, *The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1981. **19**(11): p. 1687-1704.
 70. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*. Journal of Membrane Science, 2001. **185**(1): p. 29-39.
 71. Yeager, H.L. and A. Steck, *Cation and Water Diffusion in Nafion Ion Exchange Membranes: Influence of Polymer Structure*. Journal of The Electrochemical Society, 1981. **128**(9): p. 1880-1884.
 72. Rubatat, L., G. Gebel, and O. Diat, *Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions*. Macromolecules, 2004. **37**(20): p. 7772-7783.
 73. Schmidt-Rohr, K. and Q. Chen, *Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes*. Nat Mater, 2008. **7**(1): p. 75-83.
 74. Perrin, J.C., *Etude expérimentale multi-échelles de la dynamique de l'eau dans les membranes ionomères utilisées en pile à combustible*. thèse 2006.
 75. Chabé, J., *Etude des interactions moléculaires polymère-eau lors de l'hydratation de la membrane Nafion, électrolyte de référence de la pile à combustible*. Thèse, 2008.
 76. Choi, P., N.H. Jalani, and R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(3): p. E84-E89.
 77. Zawodzinski, J.T.A., et al., *Water Uptake by and Transport Through Nafion 117 Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **140**(4): p. 1041-1047.
 78. Majsztrik, P.W., et al., *Water sorption, desorption and transport in Nafion membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **301**(1-2): p. 93-106.
 79. Ostrowska, J. and A. Narebska, *Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1*. Colloid & Polymer Science, 1983. **261**(2): p. 93-98.
 80. Laporta, M.P., and L.Zanderighi, *Perfluorinated membrane(Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity*. Physical Chemistry Chemical Physics, 1999. **1**: p. 4619-4628.
 81. Ludvigsson, M., J. Lindgren, and J. Tegenfeldt, *FTIR study of water in cast Nafion films*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(14): p. 2267-2271.

82. Falk, M., *an infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion membranes)*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**: p. 1495-1501.
83. Korzeniewski C., Snow D.E. , and Basnayake R., *Tranmission infrared spectroscopy as a probe of Nafion film structure : analysis of spectral regions fundamental to understanding hydration effects*. applied spectroscopy 2006. **60**(6): p. 599-604.
84. Park, G.S., *Transport principles-solution, diffusion and permeation in polymer membranes*. science, engineering and applications 1986. : p. 57-107.
85. Xie G. and Okada T., *Fourier transform infrared spectroscopy study of fully hydrated Nafion membranes of various cations form*. Journal of American Chemical Society 1980. **102**: p. 4665-4667
86. Wang, Y., et al., *TGA and Time-Dependent FTIR Study of Dehydrating Nafion-Na Membrane*. Macromolecules, 2003. **36**(4): p. 1138-1146.
87. C.Korzeniewski, D.E.S., and R.Basnayake, *Tranmission infrared spectroscopy as a probe of Nafion film structure : anaysis od spectral regions fundamental to understanding hydration effects*. applied spectroscopy 2006. **60**(6): p. 599-604.
88. Hofmann, D.W.M., et al., *Investigation of Water Structure in Nafion Membranes by Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **113**(3): p. 632-639.
89. David, R.M. and S. Xiaodong, *Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(8): p. 1445-1452.
90. Kreuer, K.-D., et al., *Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4637-4678.
91. Agmon, N., *The Grotthuss mechanism*. Chemical Physics Letters, 1995. **244**(5-6): p. 456-462.
92. Choi, P., N.H. Jalani, and R. Datta, *Thermodynamics and Proton Transport in Nafion II.Proton Diffusion Mechanisms and Conductivity*. Journal of TheElectrochemical Society, 2005. **152**(3): p. 123-130.
93. Charles, A.W., R.T. Jeffry, and L.M. Martin, *Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(4): p. 901-909.
94. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, *Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1498-1504.

95. Bas, C., et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(14): p. 1381-1392.
96. Lage, L., P. Delgado, and Y. Kawano, *Thermal stability and decomposition of nafion® membranes with different cations*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **75**(2): p. 521-530.
97. Iwai, Y. and T. Yamanishi, *Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(4): p. 679-687.
98. A. Eisenberg and M.King, *Ion-containing Polymers: Physical Properties and Structure*. 1977. **2**: p. 163-169.
99. Kyu, T. and A. Eisenberg, *Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes*, in *Perfluorinated Ionomer Membranes*. 1982, ACS. p. 79-110.
100. Moore, R.B., K.M. Cable, and T.L. Croley, *Barriers to flow in semicrystalline ionomers. A procedure for preparing melt-processed perfluorosulfonate ionomer films and membranes*. Journal of Membrane Science, 1992. **75**(1-2): p. 7-14.
101. Page, K.A., K.M. Cable, and R.B. Moore, *Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6472-6484.
102. Osborn, S.J., et al., *Glass Transition Temperature of Perfluorosulfonic Acid Ionomers*. Macromolecules, 2007. **40**(10): p. 3886-3890.
103. Di Noto, V., et al., *Dielectric Relaxations and Conductivity Mechanism of Nafion: Studies Based on Broadband Dielectric Spectroscopy*. ECS Transactions, 2008. **16**(2): p. 1183-1193.
104. Bauer, F., S. Denneler, and M. Willert-Porada, *Influence of temperature and humidity on the mechanical properties of Nafion® 117 polymer electrolyte membrane*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005. **43**(7): p. 786-795.
105. Kundu, S., et al., *Mechanical properties of Nafion(TM) electrolyte membranes under hydrated conditions*. Polymer, 2005. **46**(25): p. 11707-11715.
106. Kawano, Y., et al., *Stress-Strain Curves of Nafion Membranes in Acid and Salt Forms*. Polímeros, 2002. **12**: p. 96-101.
107. Alberti, G., R. Narducci, and M. Sganappa, *Effects of hydrothermal/thermal treatments on the water-uptake of Nafion membranes and relations with changes of conformation, counter-elastic force and tensile modulus of the matrix*. Journal of Power Sources, 2008. **178**(2): p. 575-583.

108. Ghielmi, A., et al., *Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer*, in *Journal of Power Sources*. 2005. p. 108-115.
109. Halseid, R., P.J.S. Vie, and R. Tunold, *Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2004. **151**(3): p. A381-A388.
110. Kienitz, B.L., *The Effects of Cationic Contamination on Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells*. 2009, Case Western Reserve University.
111. Agneaux, A., et al., *Corrosion Behaviour of Stainless Steel Plates in PEMFC Working Conditions*. *Fuel Cells*, 2006. **6**(1): p. 47-53.
112. Wang, H. and J.A. Turner, *SnO₂:F coated ferritic stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates*. *Journal of Power Sources*, 2007. **170**(2): p. 387-394.
113. Wang, H., et al., *SnO₂:F coated austenite stainless steels for PEM fuel cell bipolar plates*. *Journal of Power Sources*, 2007. **171**(2): p. 567-574.
114. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. *Electrochimica Acta*, 2003. **48**(11): p. 1543-1549.
115. Zawodzinski, C., M.S. Wilson, and S. Gottesfeld, *Corrosion testing of stainless steel fuel cell hardware*. 1999.
116. Benesch, R. and T. Jacksier, *Hydrogen and Material Quality Issues for PEM Fuel Cells*. *EEE conference*, 7–9 Sept. 2005, Vehicle Power and Propulsion, 2005: p. 646–51.
117. Ahn, S.Y., et al., *Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack*. *Journal of Power Sources*, 2002. **106**(1-2): p. 295-303.
118. Grot, W., *US Patent No. 3,718,627*. 1973.
119. Grot, W., *Experimental Methods*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 167-189.
120. Dicks, A.L., *Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow*. *Journal of Power Sources*. **61**(1-2): p. 113-124.
121. Colón-Mercado, H.R. and B.N. Popov, *Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells*. *Journal of Power Sources*, 2006. **155**(2): p. 253-263.
122. Huang, C., et al., *XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in H₂-O₂ fuel cell*. *Chemical Physics Letters*, 2003. **371**(1-2): p. 80-85.

123. Bautista, M., et al., *Etude par spectriscopie d'impédance électrochimique du comportement en fonctionnement d'une PEMFC*. in 14ème forum sur les impédances électrochimiques 2002, Paris.
124. Diard, J.P., et al., *Modélisation de piles à combustible par spectroscopie d'impédance électrochimique* in 5ème colloque C-VELEC Les collections de l'INRETS, 2002
125. Fouquet, N., et al., *Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurements*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(2): p. 905-913.
126. Mérida, W., et al., *Characterisation of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(1): p. 264-274.
127. Watanabe, M., *Influence of Impurities in Hydrogen on Fuel Cell Performance*. 2008.
128. Halseid, R., P.J.S. Vie, and R. Tunold, *Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 343-350.
129. Uribe, F.A., S. Gottesfeld, and J.T.A. Zawodzinski, *Effect of Ammonia as Potential Fuel Impurity on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance*. Journal of The Electrochemical Society, 2002. **149**(3): p. A293-A296.
130. Mikkola, M.S., et al., *The Effect of NaCl in the Cathode Air Stream on PEMFC Performance*. Fuel Cells, 2007. **7**(2): p. 153-158.
131. Ohashi, M., C.S. Smith, and J.W. Van Zee, *Effect of Calcium Ion on the Performance of PEMFCs*. ECS Transactions, 2007. **11**(1): p. 877-887.
132. Kienitz, B., et al., *Determining the Mechanisms of Cationic Contamination on PEMFCs using a Strip Cell Configuration*. ECS Transactions, 2008. **16**(2): p. 1069-1078.
133. St-Pierre, J., et al., *Relationships between Water Management, Contamination and Lifetime Degradation in PEFC*. Journal of new Materials for Electrochemical Systems, 2000. **3**(2): p. 99-106.
134. Greszler, T.A., *A Study of Ionic Poisoning of a Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*. Thesis Case Western Reserve University.
135. Chen, W., et al., *Effects of dissolved iron and chromium on the performance of direct methanol fuel cell*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(24): p. 7115-7120.

**-Chapitre II-
Matériaux &
méthodes expérimentales**

Matériaux & méthodes expérimentales

L'objectif de cette partie est de présenter les différentes membranes étudiées au cours de ce travail, leur mise en œuvre, ainsi que l'échange cationique auquel elles ont été soumises. Puis les différentes techniques de caractérisations employées afin de comprendre la structure et les différentes propriétés de ces membranes à l'état neuf ainsi que les changements physico-chimiques induits par la contamination cationique.

I. Matériaux

I.1. Membranes commerciales

L'étude expérimentale est effectuée sur plusieurs membranes commerciales fournies par Solvay Speciality Polymers, Ion Power, Inc et FuMa-Tech. Ces membranes sont de deux types (Figure 1) : les membranes de type Nafion[®] ou LSC et les membranes de type SSC. Ces films présentent une large gamme en poids équivalents (EW) entre 790 et 1400 g.eq⁻¹. En outre, ces membranes sont chimiquement stabilisées en bout de chaînes (généralement par des trifluorométhyl CF₃) afin de les protéger des attaques radicalaires lors du fonctionnement de la pile. D'autres types de membranes sont également étudiées telle que la membrane perfluorée sulfonique à base de VDF-HFP (fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène) et la membrane perfluorée sulfonique tricouche. Ces membranes sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Références et Acronymes des membranes utilisées lors de cette étude

Nom commercial	Fabricant/distributeur	EW (g.eq ⁻¹)	Type	Acronymes
Aquivion[®] E79	Solvay Speciality Polymers	790±20	SSC	SSC-79
Aquivion[®] E83	Solvay Speciality Polymers	815±20	SSC	SSC-81
Aquivion[®] E87	Solvay Speciality Polymers	895±20	SSC	SSC-89
Aquivion[®] E91	Solvay Speciality Polymers	910±20	SSC	SSC-91
Aquivion[®] E1100	Solvay Speciality Polymers	1100±20	SSC	SSC-110
Nafion NR211	Ion Power	1020±30	LSC	LSC-102
Nafion 111	Ion Power	1100±30	LSC	LSC-110
Nafion XL100	Ion Power		Tricouche/renforcée PTFE	XL-110
F-930	FuMA-Tech	900±20	LSC	LSC-90
F-1030	FuMA-Tech	1000±20	LSC	LSC-100
F-1440	FuMA-Tech	1400±20	VDF-HFP-PFSVE	ter-140

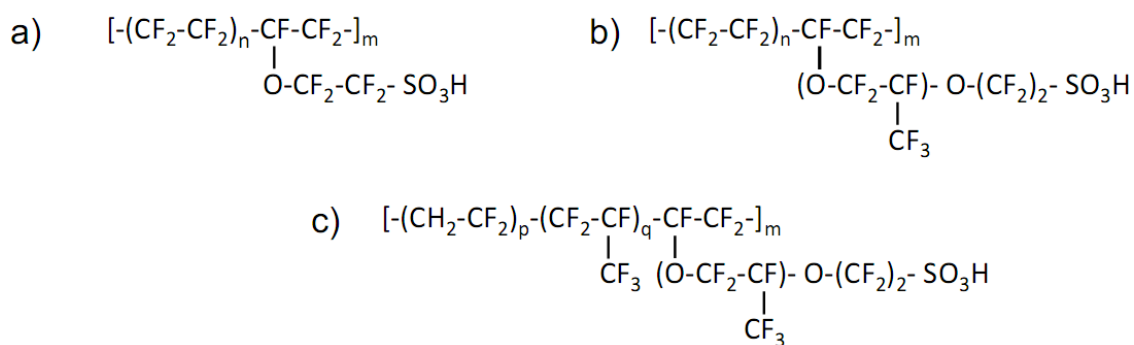


Figure 1: a) membrane type SSC, b) membrane type LSC, c) membrane à base de copolymères VDF-HFP

1.2. Couches protectrices et régénération

Les membranes commerciales sont généralement revêtues de part et d'autre par deux couches polymères. La première en PET (polyéthylène téréphtalate), de 76µm d'épaisseur, sert de film de soutien et facilite le transport de la membrane lors de la fabrication des AMEs. La deuxième couche en PP (polypropylène), de 23 µm d'épaisseur, sert de film de protection de la membrane contre les impuretés provenant de l'environnement externe. En outre, ces deux films préviennent des variations d'humidité ressenties par la membrane qui conserve ainsi ses dimensions.

Après retrait des deux couches protectrices, les membranes sont soumises à une étape de régénération recommandée par le fournisseur selon le protocole suivant :

- Immersion des membranes pendant 3h à 80°C (90°C pour ter-140) dans une solution d'acide nitrique HNO₃ à 10%
- Immersion des membranes à l'eau UHQ pendant 1h à 80°C (90°C pour ter-140)
- Lavage à froid à l'eau UHQ¹ préparée à la demande et dont la conductivité électrique est inférieur à 0,06 mS.cm⁻¹.

Cette étape est nécessaire afin d'éliminer au maximum les impuretés cationiques et organiques. Cette étape de régénération est suivie d'un conditionnement des membranes dans une enceinte thermohydrigue à 25°C et 60% d'humidité relative.

1.3. Définition de l'état sec et de l'état humide

Les membranes commerciales sont séchées dans une étuve à 70°C durant 1h. Cependant nous savons d'après [1, 2] qu'il subsiste des molécules d'eau, c'est pourquoi nous préférons le terme « séché » plutôt que celui de « sec » pour qualifier l'état de la membrane. La Figure 2 présente le spectre infrarouge, en mode transmission et réflexion, de la membrane LSC 110 « séchée ».

¹ UHQ (Ultra High Quality)

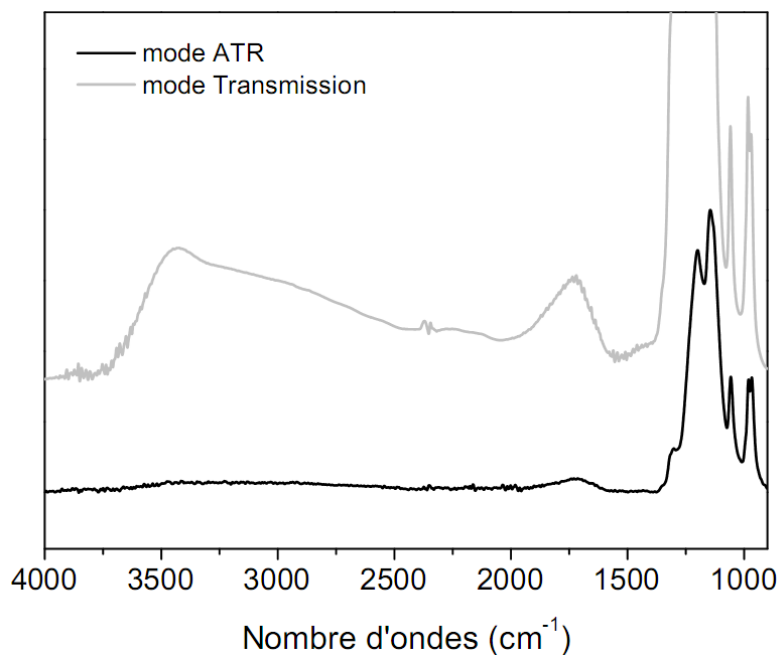


Figure 2 : Spectre FTIR en mode transmission et réflexion de LSC 110 « séchée »

D'autre part, les échantillons qualifiés d'humides sont immergés dans l'eau UHQ à 25°C pour une durée minimale de 15 min.

I.4. Membranes échangeuses de cations M^{n+}

Le protocole d'échange cationique consiste en un premier temps à découper les membranes en petits morceaux de dimensions 3 x 1 cm et à les immerger dans une solution saline contenant un taux contrôlé de charges positives. Ce taux est défini comme le ratio $R_{+/-}$ du nombre de charges positives issues du sel sur le nombre de charges négatives provenant des groupements sulfoniques SO_3^- de la membrane. Ce ratio noté $R_{+/-}$ varie de 0.01 à 10 est calculé à partir de la formule suivante :

$$R_{\pm} = \frac{C_{sol} V_{sol} \times z \times 10^{-6}}{IEC \times d \times V}$$

Avec C_{sol} (mmol/ml) et V_{sol} (ml), la concentration et le volume de la solution de sel à préparer, z la charge du cation considéré, d la densité de l'ionomère égale à 1.98 ± 0.12 , V le volume de l'échantillon (cm^3).

La membrane est immergée pour une durée minimale de 72h sous agitation, alternative ou continue, à température ambiante. Cette imprégnation permettra de réaliser un échange ionique entre les cations sélectionnés présents dans la solution et les protons H^+ des groupements sulfoniques de la membrane.

Le pH de la solution est relevé avant et après imprégnation, afin de valider et quantifier l'échange. Enfin, les échantillons sont lavés à l'eau UHQ et séchés en surface au papier Joseph avant toute caractérisation.

II. Techniques Expérimentales

L'étude de la structure et des propriétés physico chimiques des membranes à l'état neuf et à l'état pollué a été réalisée à l'aide des techniques expérimentales suivantes :

II.1. Caractérisations chimiques

II.1.1. Analyses chimiques élémentaires

Des analyses élémentaires ont été réalisées au Service Central d'Analyse du CNRS-USR59, afin de déterminer la teneur massique en fluor, carbone et soufre des différents échantillons.

Le dosage du carbone est effectué par combustion totale de l'échantillon à 1050°C sous oxygène. Le dioxyde de carbone issu de la dégradation thermique est alors quantifié par des détecteurs spécifiques infrarouge.

La teneur en soufre est déterminée à l'aide d'un analyseur LECO SC144. Après combustion totale de l'échantillon à 1350°C sous flux d'oxygène, la quantité de dioxyde de soufre est mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge.

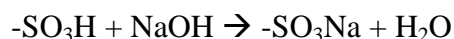
Pour le dosage élémentaire du fluor, l'échantillon est dans un premier temps minéralisé en atmosphère d'oxygène par une combustion de type Schöniger, les gaz de combustion étant absorbés par une solution d'eau oxygénée. Cette étape est suivie par un dosage à l'aide d'une électrode spécifique fluorure.

II.1.2. Dosage des groupements sulfoniques/Capacité d'échange ionique (CEI)

Il s'agit d'un dosage acido-basique dont l'objectif est de déterminer la capacité d'échange ionique (CEI) de la membrane. Celle-ci correspond à la quantité molaire de fonctions sulfoniques par gramme de polymère sec, et s'exprime en meq.g^{-1} . Ce paramètre est lié à la masse équivalente du polymère (EW, Equivalent Weight, en g.eq^{-1}) selon la relation :

$$CEI = \frac{1000}{EW}$$

Le protocole consiste dans un premier temps à immerger la membrane dans une solution de soude NaOH à 10^{-3} M pendant 24h. Ainsi les cations Na^+ se substituent aux protons des groupements sulfoniques selon la réaction suivante :



L'excès de NaOH restant dans la solution après l'échange cationique est dosé avec une solution d'acide chlorhydrique par pH-métrie, en tenant compte de la carbonatation de NaOH par le dioxyde de carbone ambiant (réaction du CO_2 et des ions hydroxydes HO^-) (Figure 3). On détermine alors la CEI par la relation suivante :

$$CEI = \frac{C_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}} - V_2 \cdot C_{\text{HCl}}}{m}$$

Avec C_{sol} et V_{sol} , la concentration et le volume de soude, V_2 le volume d'HCl versé au deuxième point d'équivalence, C_{HCl} la concentration d'HCl et m la masse de la membrane séchée pendant 48h sous vide.

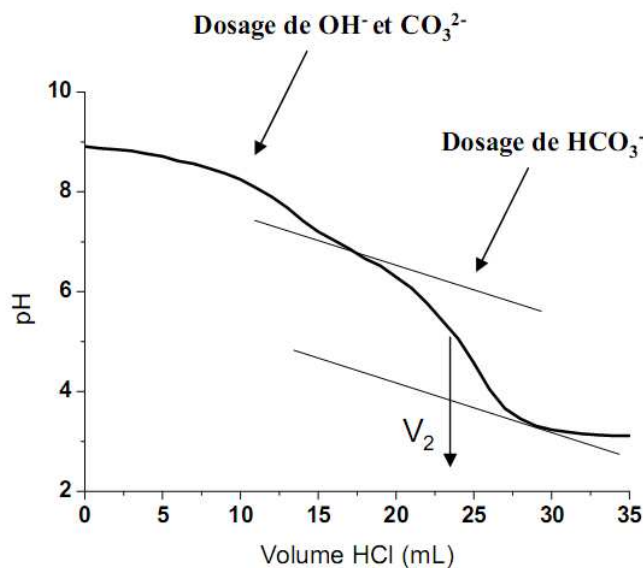


Figure 3: Exemple de courbe de dosage de la soude NaOH carbonatée en excès par une solution d'HCl

II.1.3. Analyse par dispersion de rayonnement X (EDX)

La technique EDX ou (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) consiste à bombarder un échantillon avec un faisceau d'électrons d'énergie de l'ordre de 10 à 40 keV. L'impact provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon (Figure 4). L'émission se produit dans une "poire" de dimensions de l'ordre du micromètre. Les photons X sont captés par un détecteur SDD (Silicon Drift Detector). Les essais sont menés au Consortium des Moyens Technologiques en Communs C.M.T.C sur un microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 équipé d'un spectromètre EDX.

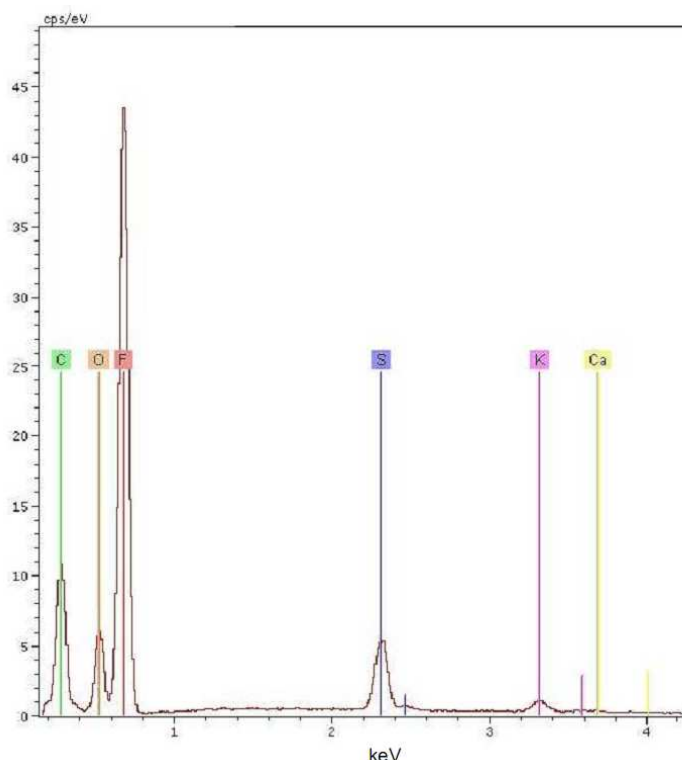


Figure 4: Exemple de spectre EDX d'une membrane polluée à saturation par le potassium K^+

II.1.4. Résonance Magnétique Nucléaire du solide (RMN)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire permet la caractérisation des structures chimiques. Cette technique repose sur le fait que le noyau d'un atome isolé a une fréquence de résonance ν qui lui est propre. Au sein d'une molécule, celle-ci est modifiée par l'environnement chimique de l'atome, c'est-à-dire par les atomes et les liaisons chimiques qui l'entourent. La spectroscopie RMN, par l'impulsion d'un champ magnétique de fréquence variable, permet de mesurer les fréquences de résonance des noyaux, et la différence par rapport à la fréquence ν définit le déplacement chimique. L'apparition d'un pic sur le spectre RMN (intensité du signal en fonction du déplacement chimique) peut ensuite être interprétée comme étant un noyau dans un environnement chimique donné, associé à la valeur du déplacement chimique.

Toute modification du déplacement chimique, de la largeur ou de l'intensité des pics du spectre est alors révélatrice d'une modification du polymère. L'étude du spectre peut indiquer une modification chimique (évolution des fonctions chimiques, coupure de liaison..),

ou de l'environnement (évolution de la mobilité des chaînes, modification des contraintes structurales...)

Les analyses ont été réalisées sur un spectromètre DSX 400 Bruker fonctionnant à 377 (RMN ^{19}F) et 400 MHz (RMN ^1H). Cet appareil est spécialement conçu pour l'étude de solides puisqu'une rotation à l'angle magique permet de diminuer la largeur des raies, en éliminant les effets des interactions quadrupolaires (vitesse de rotation de 28 et 10kHz pour RMN ^{19}F et ^1H respectivement). La Figure 5 présente un spectre RMN ^{19}F caractéristique des membranes PFSA de type LSC ainsi que l'attribution des signaux.

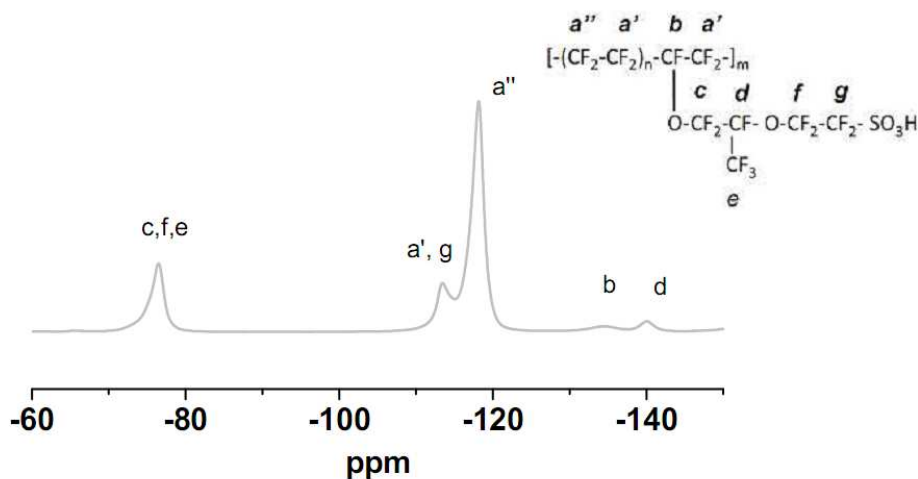


Figure 5: Attribution des pics RMN ^{19}F d'une membrane de type LSC [3]

II.1.5. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau et de suivre les modifications de la structure chimique sous l'influence de la pollution cationique. Les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre, Perkin-Elmer, Paragon 1000, équipé d'un dispositif de réflexion (PIKE Diamond MIRacleTM, Pike Technologies, Madison) pour les mesures en ATR (Attenuated Total Reflectance). Les spectres sont enregistrés dans l'intervalle de fréquence comprise entre 800-4000 cm^{-1} sous un flux d'azote.

La profondeur de pénétration du rayonnement infrarouge, d_p , en mode ATR, dépend

directement de la longueur d'onde, mais il est également affecté par les caractéristiques du dispositif et les propriétés physiques de l'échantillon suivant l'équation ci-dessous :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_c (\sin^2 \theta - n_{sc}^2)^{1/2}}$$

avec λ la longueur d'onde, θ l'angle interne de réflexion, n_c l'indice de réfraction du cristal, n_s l'indice de réfraction de l'échantillon et n_{sc} le rapport n_s/n_c . Dans notre cas, les objectifs du module ATR sont fabriqués avec un angle de réflexion de 45° . L'indice de réfraction du diamant est de l'ordre de 2,4 et celui de la membrane perfluorée sulfonique est proche de 1,38 à 50% d'humidité relative. En remplaçant ces valeurs dans l'équation ci-dessus, on obtient une profondeur de pénétration allant de 0.3 à 2.0 μm pour l'ensemble du spectre. En conséquence le rayonnement infrarouge ne sonde que la surface de l'échantillon et du fait du diamant, la zone de nombre d'onde ν entre 2500 et 2000 cm^{-1} ne contient aucune information. Les spectres en mode ATR sont normalisés avec la vibration d'élongation antisymétrique des CF_2 à 1145 cm^{-1} .

A partir des spectres en mode ATR, les paramètres suivants ont été extraits (Figure 6)

- Le nombre d'onde au maximum des pics relatifs aux bandes d'élongation symétriques des groupements sulfoniques $\nu_{\text{SO}_3^-}$ (1057 cm^{-1}) et des groupements éthers ν_{COC} (969 cm^{-1}).
- L'aire relative $A_{\text{SO}_3^-}$ calculée après déconvolution (Figure 7) des spectres LSC et SSC dans l'intervalle 1400-900 cm^{-1} .
- Les aires relatives des bandes de vibration et de déformation HOH des molécules d'eau $A_{\nu}(\text{OH})$ (3800-2500 cm^{-1}) et $A_{\delta}(\text{OH})$ (2000-1500 cm^{-1}). Ces aires sont calculées par rapport à A_{totale} .

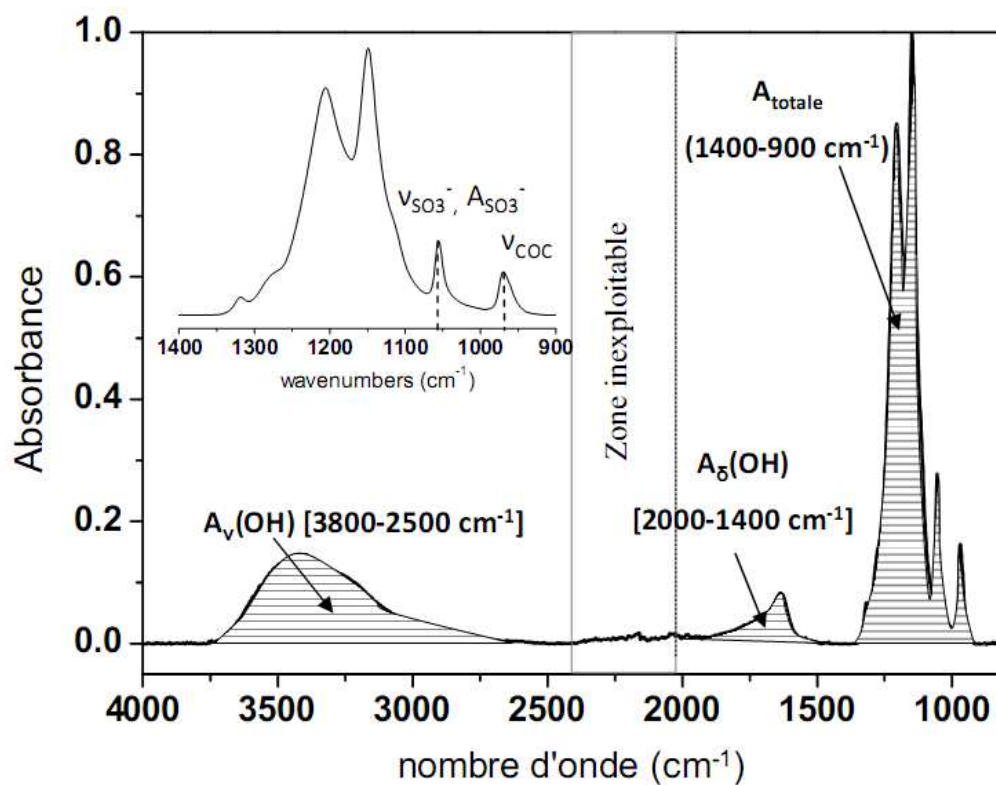


Figure 6 : Les différents paramètres extraits dans les différentes régions du spectre FTIR-ATR d'une membrane PFSA type SSC

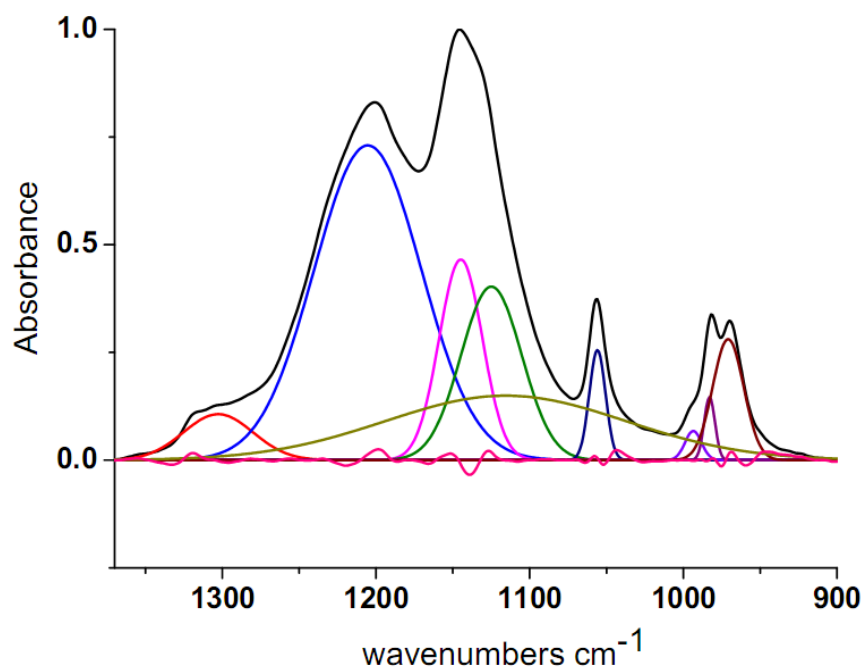


Figure 7 : Exemple de décomposition du spectre IR d'une membrane PFSA type LSC en 9 gaussiennes

Afin d'augmenter le signal des bandes de vibration et de déformation de l'eau des échantillons séchés, le mode transmission a également été utilisé. Les spectres obtenus en mode transmission sont normalisés avec la vibration d'élongation symétrique des groupements éthers à 969 cm^{-1} . L'intensité de cette bande est indépendante de l'état d'hydratation de la membrane (Voire Annexe 1-II). Les paramètres extraits sont illustrés dans la Figure 8:

- Le nombre d'onde au maximum des pics relatifs aux bandes d'élongation symétriques des groupements sulfoniques $\nu_{\text{SO}_3^-}$ (1057 cm^{-1}) et des groupements éthers ν_{COC} (969 cm^{-1}).
- L'intensité $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ de la bande de déformation de H_3O^+ à 1720 cm^{-1} .

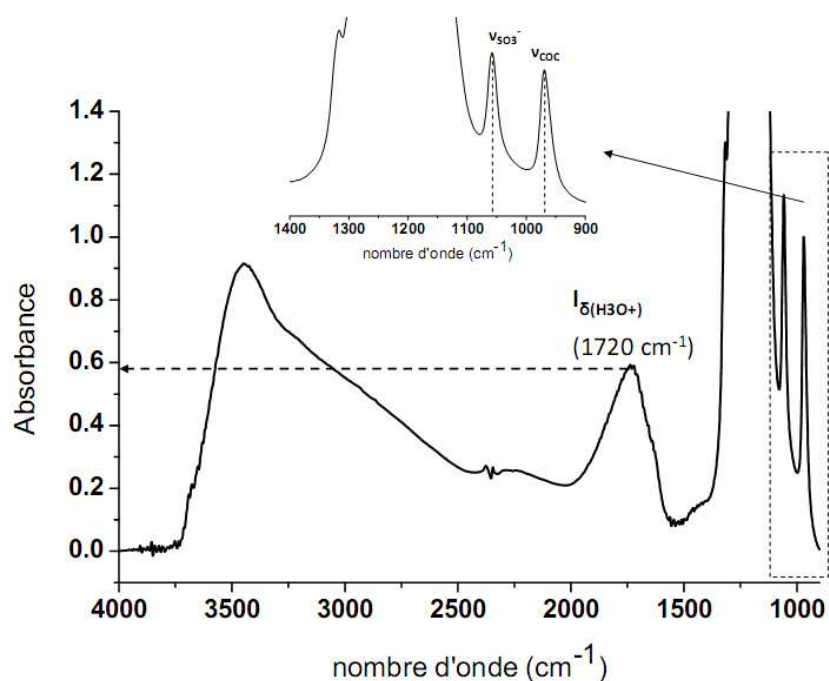


Figure 8 : Spectre FTIR en mode transmission de la membrane PFSA type SSC et les différents paramètres extraits

II.2. Caractérisation microstructurale et propriétés

II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature et la structure de produits cristallisés, c'est-à-dire présentant un arrangement périodique ordonné, où les atomes s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses (désignés par leurs coordonnées (h,k,l)) dans un système de repérage de l'espace. Un faisceau incident de longueur d'onde λ n'est alors réfléchi par une famille de plans définie par (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg, tel que :

$$n\lambda = 2 d_{(h,k,l)} \sin\theta$$

avec $d_{(h,k,l)}$: la distance entre deux plans réticulaires, θ : l'angle d'incidence, n : l'ordre de diffraction (nombre entier), λ : la longueur d'onde des rayons X.

L'analyse en DRX des membranes a été réalisée au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon à Lyon. Les spectres, obtenus en mode réflexion au moyen d'un diffractomètre D8 Advance à anode de cuivre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418\text{\AA}$), ont été enregistrés à température ambiante, par pas de $0,02^\circ$ entre 4 et 90° .

II.2.2. Spectrométrie Mécanique Dynamique (DMA)

Cette analyse permet de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation principale) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires). L'enregistrement des composantes élastiques et visqueuses en fonction de la température (à fréquence fixe) ou en fonction de la fréquence (à une température donnée) donne accès au module mécanique de conservation (E'), au module de perte (E''), et au facteur d'angle de perte ($\tan \delta = E''/E'$). L'évolution du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) avec la température permet de mettre en évidence les relaxations mécaniques associées aux mobilités moléculaires localisées ou à grande distance des chaînes de polymère.

L'appareil utilisé est un MKIII de Polymer Laboratory. Les échantillons analysés ont pour dimensions 10mm x 8mm, et une épaisseur d'environ 25-50 μm . Avant chaque essai, les échantillons sont séchés à 70°C pendant 1h sous balayage d'azote sec. Puis, placés entre deux mors, ils sont soumis à une force statique de 0,25N, et à une sollicitation sinusoïdale en traction d'amplitude 16 μm , sous flux d'azote sec, pour trois fréquences (1, 3 et 10Hz). Les essais sont réalisés dans une gamme de température allant de -140°C à 400°C avec une vitesse de chauffe de 1°C/min.

Il est ainsi possible de déterminer l'évolution du module élastique (E') et du facteur d'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température et de la fréquence.

A partir de ces données, les paramètres suivants ont été extraits :

- La température de chute du module E' ($T_{\text{onset DMA}}$) à 1Hz (Figure 9).
- Les température des relaxations, définies comme la température au maximum de la courbe de $\tan \delta$, T_γ , T_β et T_α à 1Hz (Figure 10).

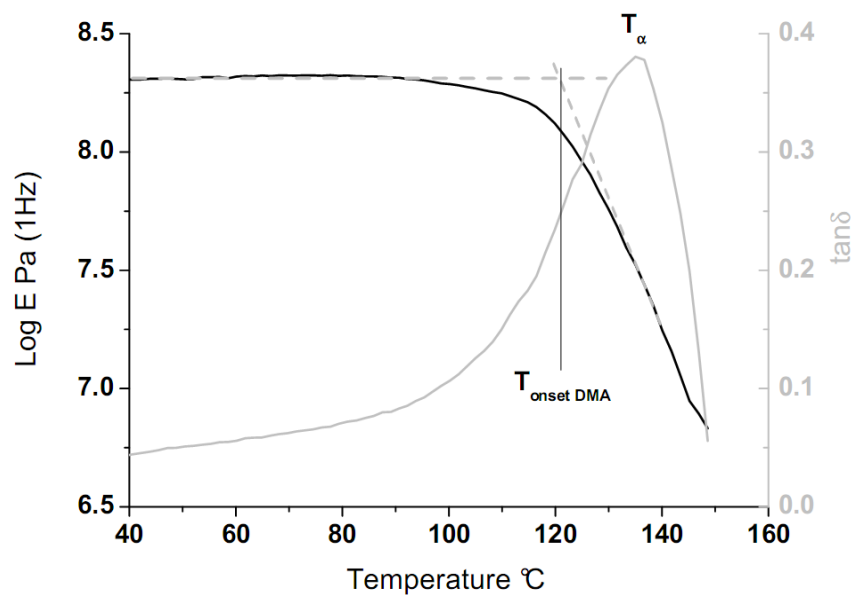


Figure 9: Détermination de la température de chute du module E' ($T_{\text{onset DMA}}$) et la température de la relaxation principale T_α

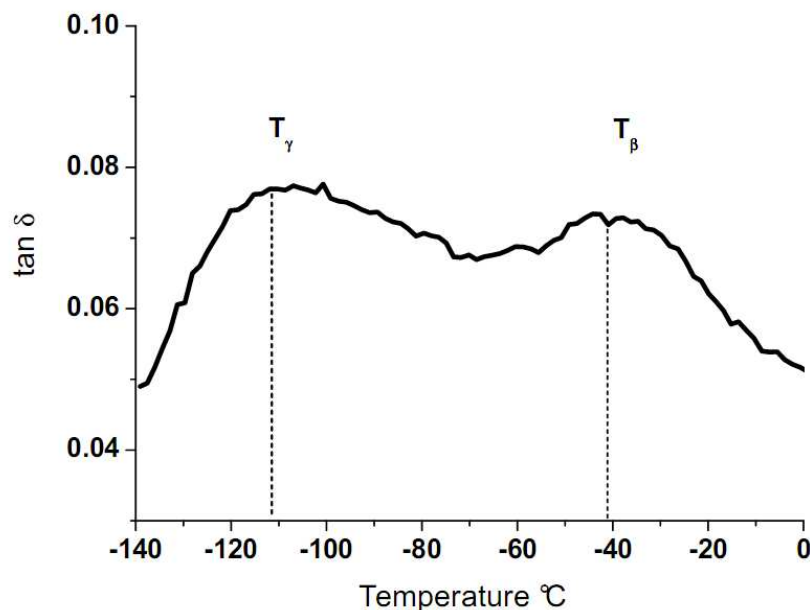


Figure 10: Détermination de la température des relaxations secondaires T_β et T_γ

II.2.3. Analyses thermogravimétriques couplées spectrométrie de masse (ATG/SM)

La thermogravimétrie consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux mais aussi pour étudier la cinétique de dégradation par un processus physicochimique. Le couplage à un spectromètre de masse permet également l'analyse des produits de la décomposition thermique.

Les mesures ont été réalisées à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous balayage d'hélium ($40\text{mL}/\text{min}$) au sein d'une thermobalance TGF1 de Netzsch couplée au moyen d'une ligne de transfert maintenue à une température constante de 280°C à un spectromètre QMS 403 Aeolos[®]. L'ionisation est effectuée par impact électronique, c'est-à-dire provoquée par des collisions avec des électrons émis par un filament chauffé à haute température. L'énergie cinétique des électrons (70 eV) permet d'ioniser la molécule en lui arrachant un électron afin de donner un ion moléculaire positif. Ces ions sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un système quadripôle (Figure 11) puis détectés par un système channeltron[®] multiplier detector. Ce dispositif permet l'analyse de fragments présentant un rapport m/z compris entre 5 et 300 (Figure 12).

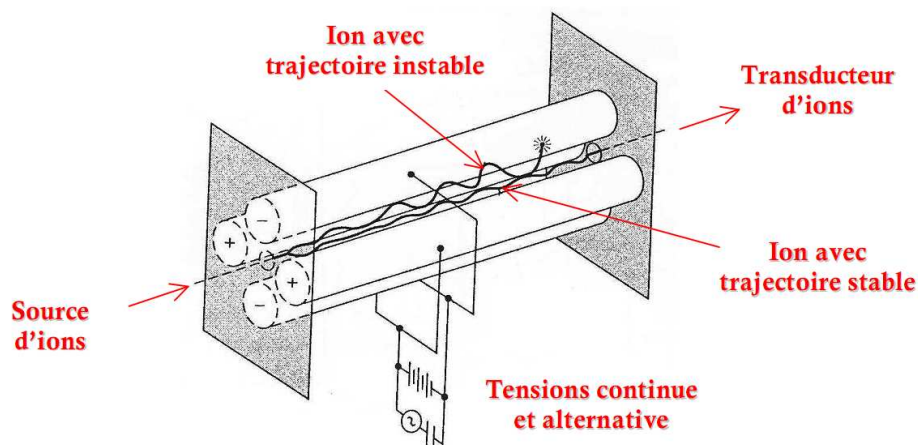


Figure 11: Représentation d'un analyseur à quadripôle

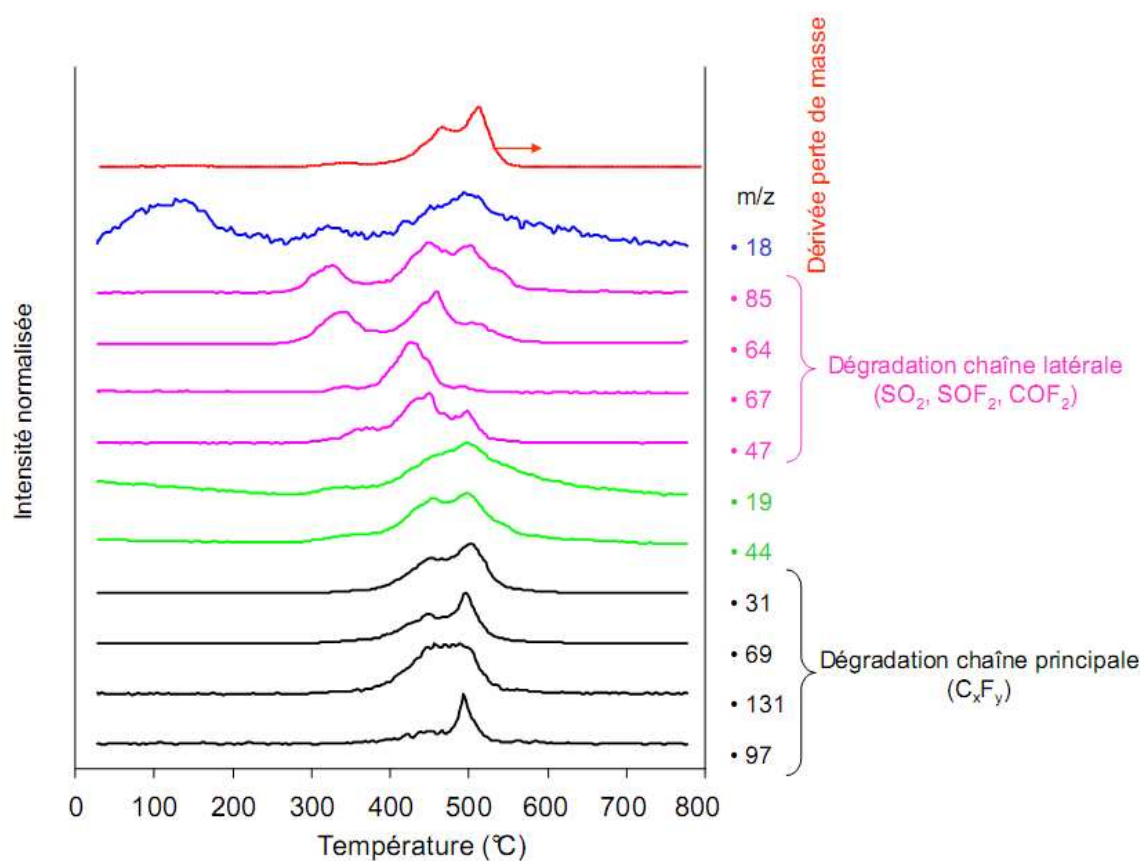


Figure 12 : Exemples de différents fragments m/z obtenus lors de la dégradation des membranes PFSA

Il est ainsi possible d'enregistrer :

- la perte de masse et sa dérivée en fonction de la température.
- le courant ionique pour un fragment m/z donné en fonction de la température.

A partir de ces données, les paramètres suivants ont été extraits (Figure 13 et Figure 14):

- La température de début de formation ($T_{\text{onset } 64}$) du fragment SO_2 ($m/z=64$).
- La température $T_{1\text{max}}$ correspondant à l'intensité maximale du pic m/z 64 et η l'aire du pic T_1 par rapport à l'aire totale ($T_1 + T_2$) calculé suite à une déconvolution.
- Δm_1 , la perte de masse relative à la première étape de décomposition relevée dans l'intervalle [210-375°C].
- L'intensité maximale de la dérivée de la perte de masse $D_{\text{max } 1\text{st step}}$ correspondant à la première étape de dégradation.

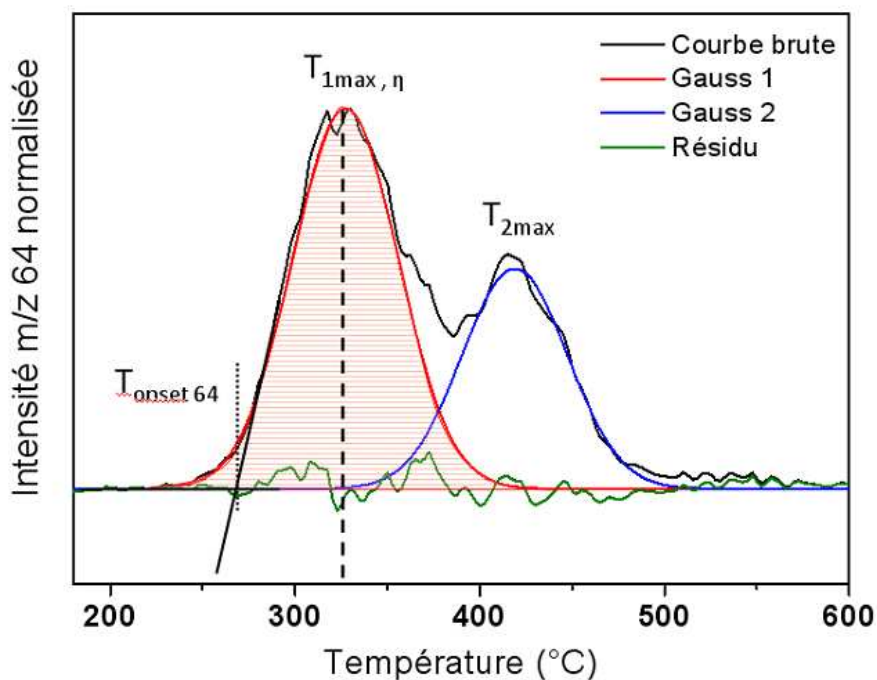


Figure 13 : Décomposition en 2 gaussiennes de l'intensité du fragment SO_2 ($m/z=64$) en fonction de la température pour une membrane PFSA. Définition des paramètres extraits $T_{\text{onset } 64}$, $T_{1\text{max}}$ et η

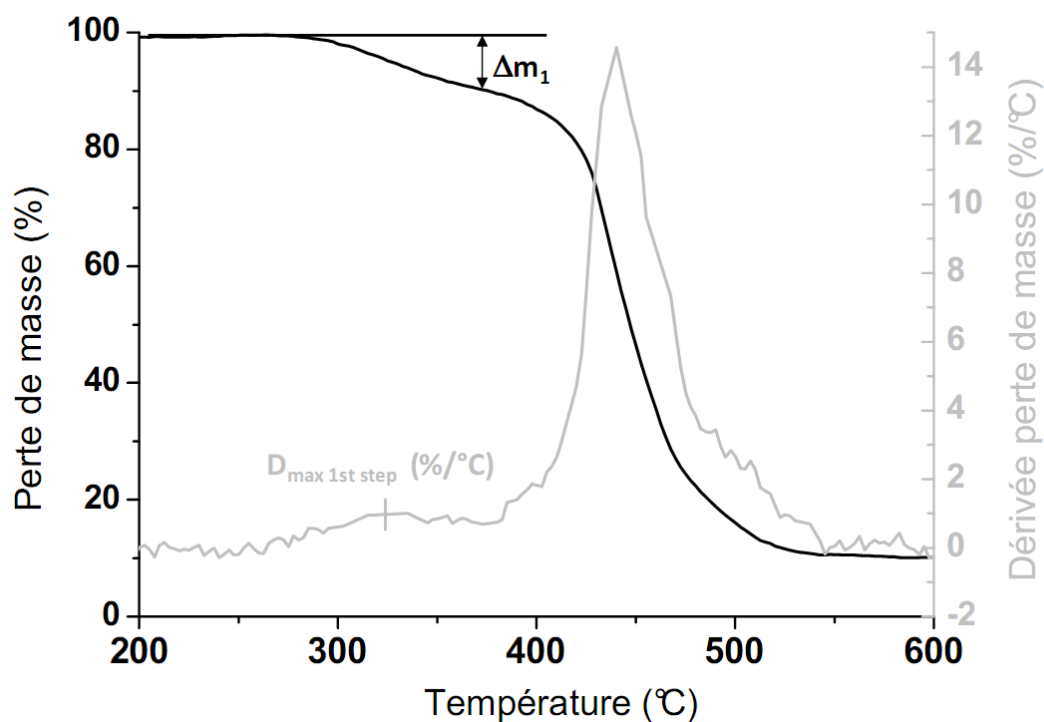


Figure 14 : Courbes typiques de la perte de masse et sa dérivée pour une membrane PFSA.

Définition des paramètres extraits Δm_1 et $D_{\max 1st\ step}$

II.2.4. Conductivité

La mesure de la conductivité protonique est réalisée selon la méthode à quatre points à 100% d'humidité relative. Le dispositif est schématisé dans la Figure 15 ci-dessous :

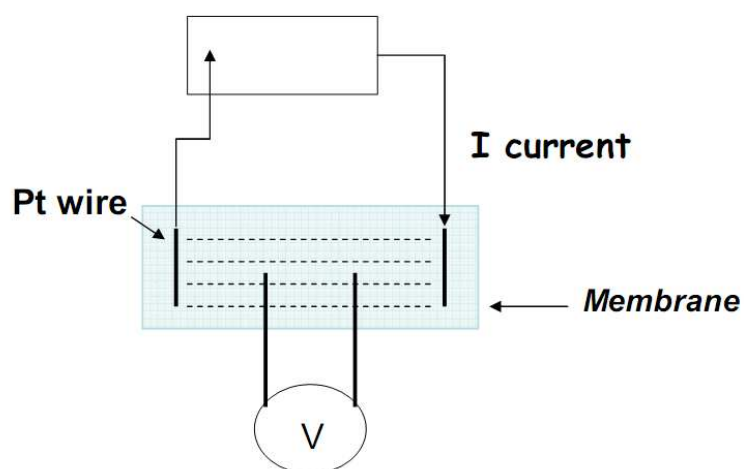


Figure 15: Schéma de la méthode en 4 points pour la mesure de la conductivité protonique

La conductivité protonique est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{L}{R.A}$$

où L est la distance entre les électrodes, A la section transversale de la membrane et R la résistance de la membrane estimée par la pente $U=f(I)$.

Références:

1. Ludvigsson, M., J. Lindgren, and J. Tegenfeldt, *FTIR study of water in cast Nafion films*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(14): p. 2267-2271.
2. Korzeniewski C., Snow D.E. , and Basnayake R., *Transmission infrared spectroscopy as a probe of Nafion film structure : analysis of spectral regions fundamental to understanding hydration effects*. applied spectroscopy 2006. **60**(6): p. 599-604.
3. Chen, Q. and K. Schmidt-Rohr, *^{19}F and ^{13}C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR*. Macromolecules, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.

-Chapitre III- Structure PFSA et IEC

Investigation of ionomer structure through its dependence on IEC

Le chapitre III est consacré aux caractérisations physico-chimiques et microstructurales des membranes commerciales et leur dépendance à la capacité d'échange ionique (CEI).

Cette analyse repose sur des techniques de caractérisations chimiques (titration, analyse élémentaire, FTIR, RMN..), microstructurales (DRX, DMA) et physiques (ATG/MS, conductivité). Le travail expérimental a été appliqué principalement sur deux types de membranes commerciales, à savoir celles à longues chaînes latérales (LSC) et celles à courtes chaînes latérales (SSC).

Cette partie comporte dans un premier temps, la caractérisation physico-chimique et microstructurale des membranes commerciales ainsi que l'identification des paramètres sensibles à la capacité d'échange ionique (CEI). Dans une deuxième étape, une comparaison et un classement des différentes techniques d'analyse en termes de sensibilité à la mesure de la capacité d'échange ionique sont établis. Cette méthodologie, basée sur les paramètres les plus sensibles, est finalement appliquée à des échantillons plus complexes, afin de valider les différentes techniques par comparaison des résultats.

Investigation of ionomer structure through its dependence on Ion Exchange Capacity (IEC)

E. MOUKHEIBER, G. DE MOOR, L. FLANDIN, C. BAS

LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP- Université de Savoie - Université J. Fourier

LMOPS - Bât. IUT

Campus de Savoie Technolac,

F - 73376 Le Bourget du Lac Cédex

I. Abstract:

The ion exchange capacity (IEC) of conventional ion-exchange perfluorinated membranes based on the so-called Long Side Chain (LSC) polymers and their Short Side Chain (SSC) Aquivion[®] derivatives was determined using a series of experimental techniques. Newly developed and already used experimental analyses were compared in terms of sensitiveness to the determination of the ion exchange capacity. The use of complementary techniques allows better determination of IEC with an uncertainty of about 3 %. This IEC determination method was then applied to membranes with large chemical differences such as copolymers and reinforced membranes. In addition, based on these analyses, relationship between DMA, WAXS, TGA and conductivity parameters and either IEC or the molar number of TFE per comonomer unit are underlined, leading to a more comprehensive approach of architecture in PFSA polymer membranes.

Keywords: Polymer electrolyte fuel cells; reinforced composite polymer electrolyte membrane; Nafion[®] membrane; Short-Side-Chain perfluorosulfonic acid (SSC PFSA) membranes; Long-Side-Chain perfluorosulfonic acid (LSC PFSA) membranes; ion exchange capacity (IEC)

II. Introduction

Perfluorosulfonic acid (PFSA) based membranes have been used in portable, stationary, and automotive commercial applications of PEM technology. In addition to providing an attractive combination of performance and reliability, these polymers demonstrated high durability. Much of the early literature describes the properties of conventional ion exchange ionomers based on the so-called Long Side Chain (LSC) monomer such as Nafion[®] (DuPont) [1], Flemion[®] (Asahi glass) and Aciplex[®] (Asahi Kasei) [2]. More recently, reliable information about the Aquivion[®] polymer (Solvay Speciality Polymers) [3] based on the Short Side Chain (SSC) monomer and previously known as Hyflon[®] has become available. This polymer is based on the same monomer as the experimental Dow polymer [4], which has been discontinued. Lately, Minnesota Mining and Manufacturing (3M) claimed the synthesis of another sulfonic monomer containing only a single ether linkage [5].

Perfluorinated ionomers are typically obtained by copolymerisation of tetrafluoroethylene and a perfluorovinylether containing a sulfonyl halide such as the perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonyl fluoride) (PFSVE) and it can be melt-extruded or tape-cast into membranes [6]. Membranes are commonly characterized by their thickness, ion exchange capacity (IEC, mmolSO₃H/g polymer) or equivalent weight (EW (g/mol) = 1000/IEC).

One of the most important properties of a PEM is its ability to provide an ionic path for protons to travel from the anode to the cathode. In the case of Nafion[®] and other PEMs, water channels are believed to form due to phase separation between hydrophilic (ionic groups) and hydrophobic region (polymer backbone). Proton conduction is thought to occur through these channels [1, 7], mediated by the sulfonic acid groups and water. If the level of proton transport is insufficient, a resistive (Ohmic-like) loss is observed with a drastic impact on the performance of the fuel cell [8]. Factors such as polymers structure, morphology, water content and sulfonic content IEC alter proton conduction.

Acid-base titration seems to be the most direct and appealing method for the determination of IEC as well as for the calibration of other analytical methods. The major limitation of acid-base titration is the difficulty of drying the polymer to a known water content value. The drying procedures, mentioned in the literature [9], consist mainly in drying the polymer in the acid form or in the salt form under vacuum at higher temperature (70-140°C) for at least 12h, the salt form ionomer being more readily dried than the acid form. However, a large dispersion of ion exchange capacity values for commercial membranes was reported compared to that provided by the supplier. For instance, for a Nafion 117 (EW=1100,

IEC=0.91), the value of IEC was found within 0.83 to 1.02 meq/g [10, 11]. Besides the technique uncertainty, Chen et al. [12] mentioned inaccessible sites that do not contribute to ion exchange (13% for recast Nafion[®] and 25% for melt extruded), in a way to explain the difference between titration results and reported value for an EW 1100 commercial membrane.

The use of samples with various EWs may help create a calibration curve such as peak height ratio 2710/2360 vs. EW for the fast infrared analysis of the precursor resin. Recently, S.A Perusich [13] used the ratio of the absorbance at 982 cm⁻¹ over that at 555 cm⁻¹ in precursor ionomers to compute equivalent weight of thin films while the ratio of SO₂F band, located at 2704 cm⁻¹ over that at 2555 cm⁻¹ was used for the thick film EW measurement. The same author measured the EWs of precursor form ionomers using fluorine-19 NMR at melt temperature between 250°C and 340°C. Nevertheless, The FTIR and ¹⁹F NMR methods are not mentioned in literature for the determination of IEC on acid form ionomers. Moreover, Ion exchange capacity was also determined from elemental analysis on the basis of the percentage of sulfur content, considering that all sulfur is present as sulfonic groups SO₃H. Nevertheless, the deviation from titration methods was found within 5 to 8 percent [14].

Other properties of PEMs are directly correlated to ion exchange capacity. A linear relationship is often observed for proton conductivity σ_{H^+} as function of acid content [15]. The trend generally observed for PEMs is an increase in proton conductivity with increasing IEC. This is assumed to be a result of increasing concentration of acid groups and water content, water being necessary to ensure proton mobility. The water uptake of Aquivion[®] and Nafion[®] was also studied as a function of ion exchange capacity [3]. The water uptake increases with increasing the IEC, i.e. the concentration of ionic groups. The structure of the polymer, however, is also important. For a given EW, the shorter branch polymer exhibits lower water absorption. This was explained by considering that the longer branch of the Nafion ionomer increases water uptake by reducing crystallinity [16].

In this paper, the ion exchange capacity of commercial PFSA membranes is determined using already used techniques with newly developed experimental methods. The aim of the study is to have a global vision about the sensitivity for each technique on the determination of IEC, and to determine a unique method that could be applied on different type of PFSA membrane (LSC or SSC). Finally, the study was extended to a direct determination of IEC on copolymer or reinforced membranes used in PEMFC or DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

III. Experimental

III.1. Commercial Materials

Membranes used in this study (Table 1) were provided by Solvay Speciality Polymers, Ion power Inc and FuMA-Tech GmbH. The Equivalent Weight (EW) was measured by the manufacturers using different methods of characterization, namely the analysis of the batch-EW in its precursor form using infrared spectroscopy or the analysis of batch-EW in its acid form using titration. However, these measurements will statistically scatter with some standard deviation. For EW, this is in the order of 2 to 3% depending on the supplier. All samples were pretreated in an aqueous 10 wt.-% in HNO₃ solution for at least 3 hours at 80°C followed by a treatment for 1h in UHQ water at 80°C. Four types of PFSA membranes can be distinguished: (i) homogeneous LSC membrane, (ii) homogeneous SSC membrane, (iii) poly(vinylidene fluoride-ter-hexafluoropropene-ter-perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) sulfonic acid) (VDF-ter-HFP-ter-PFSVE) terpolymer and (iv) trilayer PFSA membrane. The chemical structure of these polymers is shown in Figure 1.

Table 1. Property of commercially available membranes

Commercial reference	Supplier	EW (g.eq ⁻¹) ^a	Type	Acronyms
Aquivion[®] E79	Solvay Speciality Polymers	790±20	SSC	SSC-79
Aquivion[®] E83		815±20	SSC	SSC-81
Aquivion[®] E87		895±20	SSC	SSC-89
Aquivion[®] E91		910±20	SSC	SSC-91
Aquivion[®] E110		1100±20	SSC	SSC-110
Nafion[®] Nr211	Ion Power	1020±30 [17]	LSC	LSC-102
Nafion[®] 111		1100±30	LSC	LSC-110
Nafion[®] XL100		unknown	unknown	XL-110
F-930	FuMA-Tech	900±20	LSC	LSC-90
F-1030		1000±20	LSC	LSC-100
F-1440		1400±20	VDF-HFP-PFSVE ^b	ter-140

^a from datasheet

^b Determined from our NMR and FTIR analyses as described in subsection IV.4

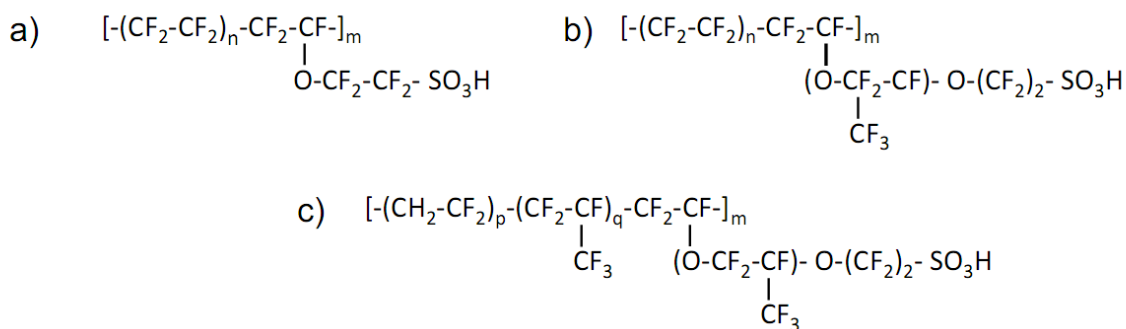


Figure 1: Chemical structures of PFSA membrane - a) Short Side Chain (SSC) type membrane, b) Long Side Chain (LSC) type membrane, c) terpolymer VDF-HFP-PFSVE

For SSC and LSC perfluorosulfonic acid membranes, the chemical structure can be described through the IEC parameter or the number of moles of tetrafluoroethylene (TFE) per mole of comonomer unit, n , related to the IEC through Eq. 1

$$n = \frac{10}{\text{IEC}} - \frac{M}{100} \quad (1)$$

with M is the molecular weight of the vinyl ether monomers reported in Table 2.

Table 2: : Parameters used in the equations: M is the molecular weight of the vinyl ether monomers. M' and x is the molecular weight of fluorine atoms and the number of oxygen in the vinyl ether monomer, respectively. R' is the ratio of the ^{19}F NMR signal integral, I_j , centered at $-j$ ppm.

PFSA	M (g/mol)	M' (g/mol)	x	R'
SSC	278	133	4	$\frac{I_{-76}}{I_{-114 \text{ to } -119}}$
LSC	444	247	5	$\frac{2}{7} \cdot \frac{I_{-76}}{I_{-114 \text{ to } -119}}$

III.2. Membrane characterizations

III.2.1. Chemical Characterizations

Titrimetry protocol

The ion exchange capacity (IEC_T) was determined using acid-base titration method. The samples were soaked overnight in 10^{-3} M NaOH solution to exchange sodium ions for the

protons. The excess of NaOH remaining in the solution after the ionic exchange was titrated with 10^{-3} M HCl using pH-metry method taking into account the NaOH carbonation. For each sample, at least three replicates were performed. For dry weight measurement, the samples under H^+ -form were dried for 2 days under vacuum at room temperature.

Elemental analyses

Elemental analysis (EA) was carried out using an elemental analyzer RARIO EL III by Central Analysis Service (USR-59/ CNRS-France) for fluorine, carbon and sulfur composition. A custom-built potentiostat connected to a computer with an AD/DA converter was used to record cyclic voltammograms. The elemental analyses were performed at least twice for each membrane. The percentage of sulfur content is proportional to the ion exchange capacity as an input to the following expression:

$$\%S = 3.2 \times IEC \quad (2)$$

Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

Membrane cross-sections were observed by means of Scanning electron microscope JEOL JSM 6400 equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer. Theoretical ratio of fluorine over sulfur (F/S) and fluorine over oxygen (F/O) of LSC and SSC samples could be determined based on the conventional structure of LSC and SSC samples using the following expressions:

$$\frac{F}{S} = \frac{76n + M'}{32} \quad (3)$$

$$\frac{F}{O} = \frac{76n + M'}{16x} \quad (4)$$

where M' is the molecular weight of fluorine atoms in the vinyl ether monomer and x is the number of oxygen atom in the repetitive unit reported in Table 2.

^{19}F NMR experiments

Solid state NMR experiments were performed on a Bruker DSX400 in a 2.5mm X-H/F probe. Magic Angle Spinning (MAS) spectra were acquired at 376.49 and 400.16 MHz for ^{19}F and 1H experiments respectively. The samples were packed into 2.5mm rotors and spun at 28 (^{19}F) and 10 kHz (1H). A total of 256 scans were averaged by spectrum. $\pi/2$ pulses of $3\mu s$ were

used. NaF (-221ppm) and TMS were used as external references for ^{19}F and ^1H experiments respectively. The integral values ratio of signal centred at -76ppm, I_{76} , to the one between -114 to -119 ppm, $I_{-114 \text{ to } -119}$ (Figure 2), were related to n , the number of moles of TFE per mole of comonomer as follows:

$$\frac{1}{R'} = 2n + 2 \quad (5)$$

with $R' = \frac{I_{-76}}{I_{-114 \text{ to } -119}}$ and $R' = \frac{2}{7} \cdot \frac{I_{-76}}{I_{-114 \text{ to } -119}}$ for SSC and LSC membranes respectively.

FTIR measurements

FTIR-ATR measurements were performed with a spectrometer, Perkin-Elmer, Paragon 1000, equipped by a single reflexion device (PIKE Diamond MIRacleTM, Pike Technologies, Madison). Data in 800-4000 cm^{-1} frequency range were collected under nitrogen gas flow. The spectra were normalized with the asymmetric CF_2 stretching mode at 1145 cm^{-1} and decomposed into nine separate individual Gaussian peaks. The location, the width, the intensity and the area of all individual peaks were then determined.

III.2.2. Microstructural and property Characterizations

WAXS experiments

Wide angle X-ray scattering diffractograms were recorded at ambient temperature on a Bruker D8 Advance X-ray diffractometer, using Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$), in a reflection mode. Samples were analyzed in a rotation mode and the diffraction scans were collected over a period of about 20 min from 4 to 90° (2 θ) using a scan increment of 0.02°.

Dynamic mechanical analysis (DMA)

Dynamic mechanical experiments were carried out with a Polymer Laboratories MKIII analyser, on samples of size 10 x 8 x 0.030 mm^3 . The torque applied to the clamping screws was 20 cN.m. For DMA experiments, membrane samples were dried at 70°C for 1h and then analysed in the tensile mode under nitrogen gas flow. After a preloaded force, sinusoidal amplitude of 16 μm is applied for 1, 3 and 10 Hz during a heating of 1°C/min. The storage modulus (E') and the loss factor $\tan \delta$ ($=E''/E'$) were recorded as a function of temperature. The temperature of the relaxation is determined at the $\tan \delta$ maximum at 1Hz.

Coupled thermogravimetric analysis (TGA)

A simultaneous thermal analyser, Netzsch, TG 209 F1 Iris, coupled to a quadruple mass spectrometer, Netzsch, MS 403 Aëlos II, was used for the TGA-MS analysis. The experiments were performed under helium atmosphere at a heating rate of 10°C/min, from 30°C to 800°C. The mass to charge ratios (m/z) related to the specific fragments which originates from the degradation of the sulfonic acid group, *i.e.* m/z=64 and m/z=48 [18] were detected by a channeltron mass detector.

Conductivity

In-plane proton conductivity measurements were conducted using a four probes method at 25°C in DI water. Proton conductivity was calculated using equation:

$$\sigma = \frac{L}{R.A} \quad (6)$$

where L is the distance between the electrodes; A is the cross-sectional area of the membrane; R is the resistance of the membrane. The thickness of the membranes was determined using a digital micrometer. At least three samples of each membrane were evaluated to determine the proton conductivity and error bars were obtained from standard deviation.

Linear regression analysis

Linear regression analysis for the different parameters in this study, as function of IEC, n or f(n), depending on the technique, were performed. The relative uncertainty of the slope (a) and the y-intercept (b) were estimated using a correlation coefficient of 99%.

IV. Results and discussion

IV.1. Chemical analyses

The structure of both Long Side Chain (LSC) and Short Side Chain (SSC) type ionomers, provided by Ion Power and Solvay Speciality Polymers respectively, was first confirmed using FTIR and ¹⁹F NMR. Figure 2 compares a typical ATR-IR spectrum of LSC and SSC type perfluorinated ionomers in the range 1100-900 cm⁻¹. For SSC samples, only one single IR band at ~969cm⁻¹, conventionally attributed to the symmetric stretching frequency of the ether linkage (COC) next to the sulfonate group, is visible. On the other hand, for the LSC samples, the same band is shouldered on a dominant peak at ~983 cm⁻¹. This absorption

band was assigned to the symmetric stretching frequency of the ether linkage next to the backbone [19-21] or to the CF stretching of the $\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)$ -group of the side chain [22-24]. Both type LSC and SSC samples were also distinguished using ^{19}F NMR (Figure 2). The backbone (CF_2) (a'') group of the two ionomers gives rise to a resonance at -119 ppm range. Likewise, the ^{19}F resonance at -134 ppm is a signature of the backbone CF (b) groups. The common $-\text{O}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{SO}_3\text{H}$ unit is clearly evidenced in ^{19}F NMR spectra of the LSC and SSC membranes. The ^{19}F resonance at -114 ppm reflects the SCF_2 groups and CF_2 attached to CF within the backbone (a', g), while the OCF_2 (f) group of this common structural unit gives rise to a signal at -76 ppm. For LSC type, additional signals can be distinguished: the OCF_2 side chain (c) close to the backbone and the additional CF_3 (e) groups appear in a broad peak resonance at -76 ppm. Moreover, the resonance at -140 ppm attributed to the CF (d) group in the side chain is observed for LSC samples. These data are consistent to previous ^{19}F NMR spectra of Nafion[®], Dow[®] and Aquivion[®] membranes [25, 26].

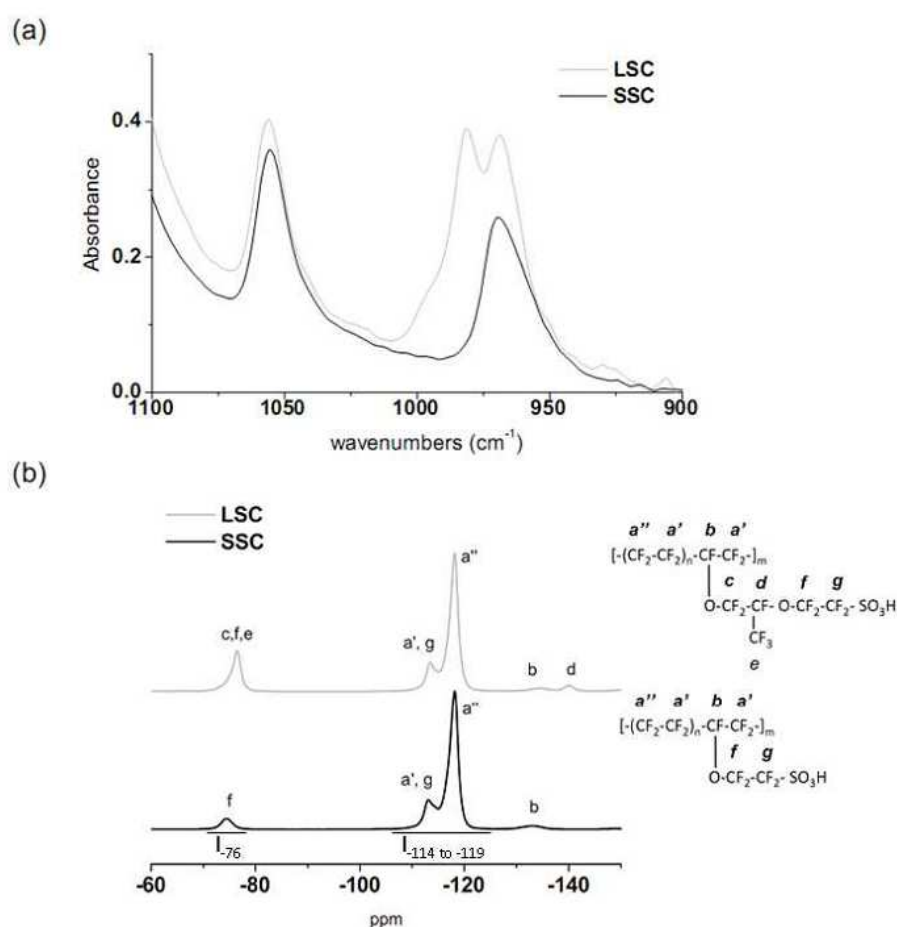


Figure 2-(a) ATR-IR spectra of SSC and LSC type membranes in the range 1100-900 cm^{-1} (b) ^{19}F NMR spectra of LSC and SSC type membranes. The symbols refer to the assignments of corresponding fluorine atoms in both LSC and SSC chemical structure.

Figure 3 plots different parameters extracted from chemical analyses, *i.e.* titration, elemental analysis (EA) and infrared spectroscopy, as a function of the IEC given by the supplier (IEC_{sup}) for the different LSC and SSC membranes.

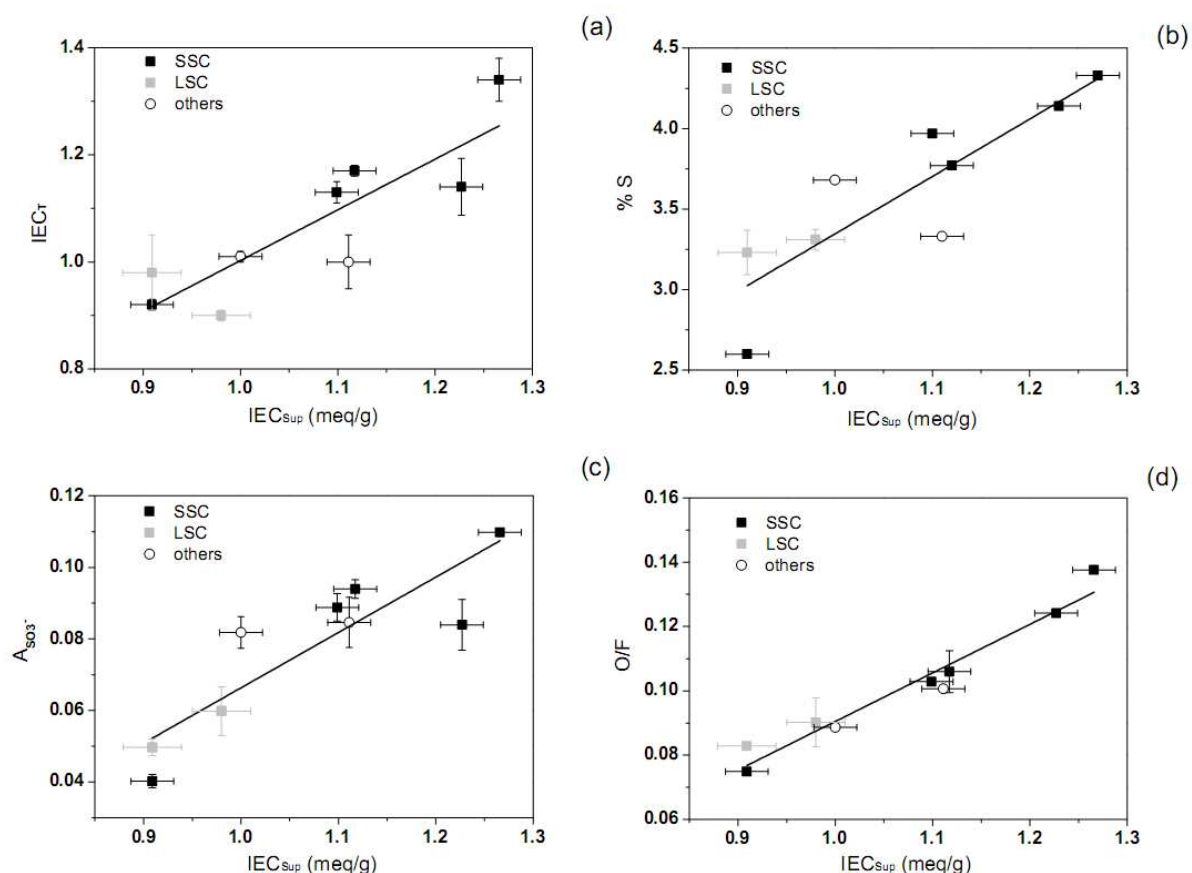


Figure 3: Relationship between IEC_{sup} and (a) IEC_T from titration, (b) %S from EA, (c) $A_{SO_3^-}$ from IR spectroscopy and (d) O/F from EDX. (the open circle referred as others are related to fumapem[®] membranes)

Infrared spectroscopy, previously used for equivalent weight (EW) determination on precursor form [13] was used here on acid form membranes at dry state. The normalized peak area of the 1057 cm^{-1} mode ($A_{SO_3^-}$), conventionally attributed to the symmetric stretching frequency of the sulfonate group SO_3^- [27], is determined. As expected, the sulfur content, experimental IEC_T and $A_{SO_3^-}$ showed a linear increase with increasing IEC_{sup} . In addition, the increase in sulfur content confirmed Eq (2) based on the conventional chemical structure of both ionomers. Nevertheless, the regression coefficient of the linear correlation is low, especially for the FTIR parameter.

Because of the difference in the length of the side chain, the parameters extracted from the NMR, EA and EDX analyses do not follow a linear trend with IEC. The equations (3), (4) and (5) based on the chemical structure of the polymer describe advantageously the

behaviours of LSC and SSC samples in a single master curve. The parameters, $1/R'$ (Table 2), F/O and F/S, were then plotted as a function of n , the molar number of TFE per comonomer unit (Figure 4).

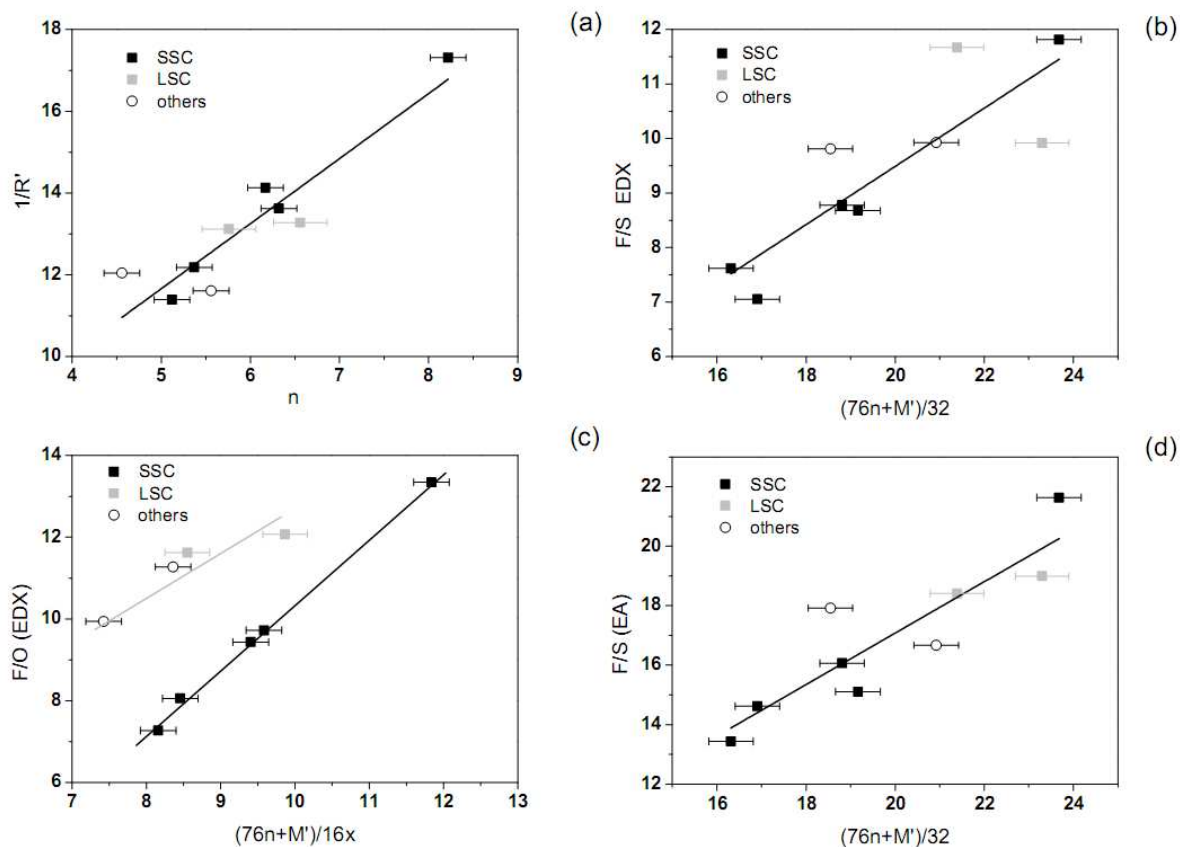


Figure 4: Relationship between n and (a) $1/R'$ from ^{19}F NMR, (b) F/S from EDX (c) F/O from EDX d) F/S from EA

The expected linear trend is confirmed for all parameters excepted for the F/O ratio from EDX measurements. In an unexpected way, the O/F ratio is linearly correlated to the IEC regardless of the length of the side chain (Figure 3d).

From these chemical analyses trend, the experimental slope, a , and the y-intercept, b , can be calculated. The experimental values of these linear regressions are compared to the theoretical ones, that are based on the chemical structure drawn in Figure 1. Moreover, from the linear regression coefficients, the relative uncertainties of the slope and y-intercept may be determined with a correlation coefficient of 99% (Table 3).

Table 3: Experimental and theoretical values of linear regression coefficients

Methods	correlation	Theoretical a	Experimental a	Theoretical b	Experimental b
EA	%S = f(IEC)	3.2	3.5 ± 0.4	0	-0.1 ± 1.3
Titration	$IEC_T = f(IEC)$	1	0.89 ± 0.11	0	0.1 ± 1.1
EA	F/S = f(n)	1	0.87 ± 0.08	0	-0.6 ± 5.0
EDX		undefined	0.60 ± 0.06	0	-2.6 ± 1.8
EDX	O/F = f(n)	undefined	1.47 ± 0.35	0	-4 ± 10
NMR	$1/R' = f(n)$	2	1.74 ± 0.24	2	2.6 ± 3.2

The results showed that the slope and y-intercept determined experimentally were in good agreement with the theoretical calculations. However, for the y-intercept, the values show high discrepancies. It is to note that the difference in the theoretical and the experimental slope values for EA and IEC_T indicate systematically chain cross-linking or the presence of sulfonate sites that do not take part in the ion exchange. However, these differences of about 10% are in the range of experimental discrepancies.

To classify the accuracy of these chemical techniques for the IEC determination, the IEC_{reg} was determined from the linear regression equation obtained on the different parameters versus IEC_{sup} , n or f(n). The deviation value of $\Delta IEC = IEC_{sup} - IEC_{reg}$, representative of the dispersion was then calculated and plotted in Figure 5 using box plot representation.

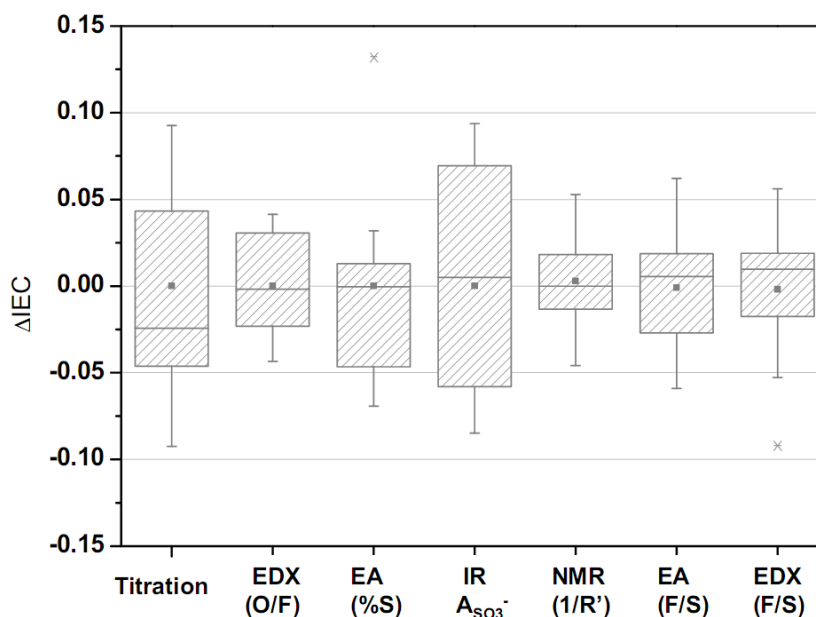


Figure 5: Differences between IEC supplier and IEC calculated from the linear regressions obtained from the different chemical analyses. The lower and upper edges of the boxes represent the 25th and 75th percentile values respectively. The lower and upper whiskers represent the standard deviation. The horizontal lines near the centre of each box represent the median, the dark square is the mean value and the cross lines correspond to the outliers.

The comparison of the chemical techniques in terms of the deviation value showed higher discrepancies for titration and FTIR methods, although these two techniques seem to be the direct measurement of IEC and are mainly utilized in literature. For titration measurements, the discrepancies could arise from a combination of errors such as inaccurate dry sample weight determination, inaccurate endpoint detection etc. As for FTIR analysis, the discrepancies could be due to the lack of sensitivity of the IR spectra over small variations in IEC. Nevertheless, techniques such as NMR, EA and EDX were found more relevant for the accurate assessment of IEC.

IV.2. Correlation of IEC and microstructural parameters

The dependence on IEC of the PFSA properties and microstructural parameters are analysed. Figure 6 shows the wide angle X-ray diffractograms for SSC samples. The broad diffraction peak at $2\theta = 10-20^\circ$ results from a convolution of three Gaussian curves. Two of them were attributed to the amorphous phase ($2\theta = 15.5^\circ$ and $2\theta = 16.7^\circ$) while the Gaussian curve centred at $2\theta = 17.3^\circ$ was assigned to crystalline scattering from the perfluorocarbon

chains[28]. From this deconvolution, the volumic crystallinity ratio, X_c , can be estimated from the relative area of the 17.3° peak.

The comparison of the different diffractograms analyzed in this study showed a decrease in the contribution of the crystalline phase with increasing IEC regardless the length of the side chains. In addition, at identical IEC, the crystallinity is higher in SSC samples. The SSC membranes at $IEC > 1.15$ ($EW = 870$) still contain a crystalline phase while the LSC samples are completely amorphous. These results are consistent to data on Dow[®] and Hyflon[®] ion polymers [3].

As the chain organization results from the TFE unit, we plot the correlation between X_c and n , the number of moles of TFE per comonomer unit in LSC and SSC conventional structures (Figure 7). The introduced parameter allows reducing the two families of curve as function of the ion exchange capacity into a unique master curve. The crystallinity of PFSA membranes shows a linear dependency on n in the main chain regardless of the length of the side chain. The higher the number n of TFE, the higher is the crystallinity. Thus, at identical $IEC = 0.91$, the number of TFE in the main chain is higher for an SSC-110 ($n = 8.2$) compared to LSC-110 ($n = 6.6$) which could explain the differences observed in their crystallinity. Moreover, amorphous PFSA membranes can be expected for $n = 4.0 \pm 0.5$ regardless of the length of the side chain.

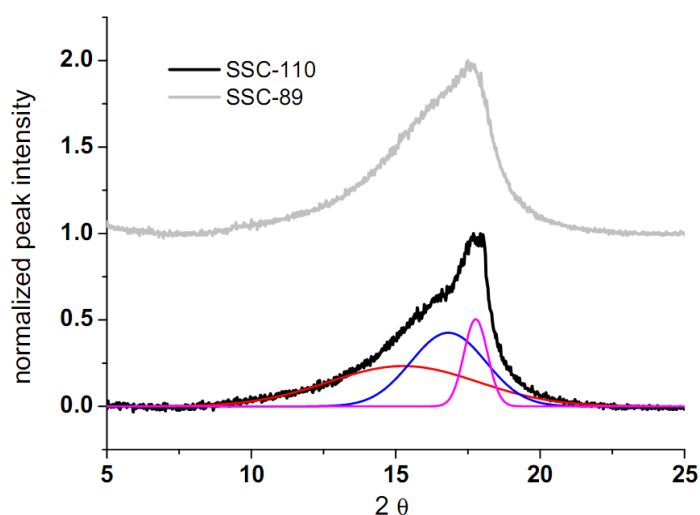


Figure 6: Deconvolution of amorphous ($2\theta = 15.5^\circ$ and $2\theta = 16.7^\circ$) and crystalline ($2\theta = 17.3^\circ$) scattering from PFSA membranes.

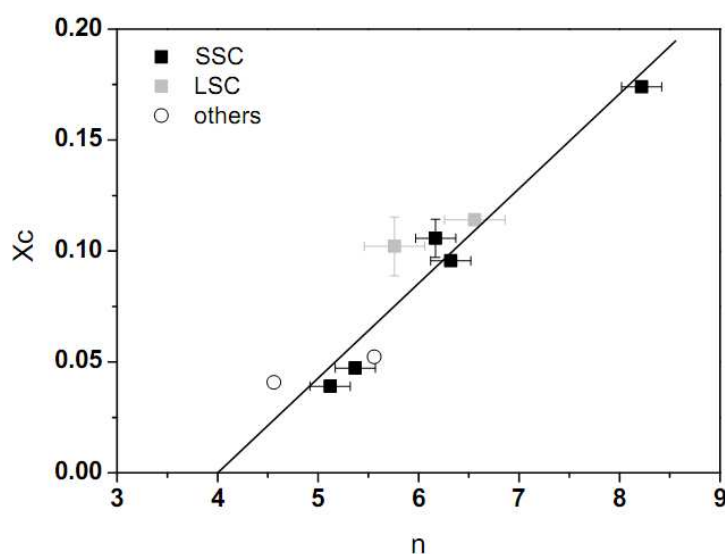


Figure 7: Crystalline phase fraction X_c versus n

The microstructure of PFSA can be also studied by dynamic mechanical analysis. The two ionomers reveals three distinct peaks in the $\tan \delta$ versus temperature curve which are termed α , β and γ in descending order of temperature [1]. In the γ region, the position of the $\tan \delta$ occurs at $-113 \pm 5^\circ\text{C}$ regardless of the length of the side chain and the ion exchange capacity for the ionomers (Figure 9). The relaxation mechanism is likely the same as that occurring in PTFE [29, 30], where the peak has been assigned to local $-\text{CF}_2-$ backbone motions. A broad β peak occurs in the -90°C to -10°C temperature range for both LSC and SSC samples (Figure 8). The position of the $\tan \delta$ peak in the β region shows a gradual shift to higher temperature with increasing ion exchange capacity while the peak intensity decreases markedly. Moreover, the evolution of $\tan \delta$ peak position of beta relaxation, T_β , for both LSC and SSC samples as function of n follows a master curve (Figure 9). It is important to note that this decrease in T_β to lower temperature is correlated to an increase in n , the distance between two side chains.

On the other hand, the $\tan \delta$ peak position for α relaxation, T_α , showed two distinguished behaviours if n is varies. For SSC samples, T_α was found to increase with increasing n while T_α of the LSC samples showed the opposite behaviour. It can be noticed that for $n=4$, T_α can be estimated at $117^\circ\text{C} \pm 2$ for both LSC and SSC membranes which should be amorphous as suggested in Figure 7. From these results, it can be supposed that when n is too low, side chains strongly interact and the effect on T_α is the same regardless of the length of the side chain. For LSC membranes, T_α seems to be related to the mobility of the

side chains and therefore would decrease with increasing the distance between the latter, *ie* n . In contrast, for SSC membranes, and due to the shortness of the side chains, T_α is likely to be controlled by X_c and thus increases with increasing n . In this case, the crystalline phase acts as physical ties. Based on these trends, T_α can be plotted as function of $\varepsilon \cdot (n-4)$ with $\varepsilon = -1$ for LSC samples and $\varepsilon = +1$ for SSC ones, resulting in a master curve (Figure 10). Finally by correlating results from DMA and WAXS, the α relaxation may be attributed to molecular motions of both the main chain and the side chain, while the β relaxation could be assigned to thermally activated side chain motions.

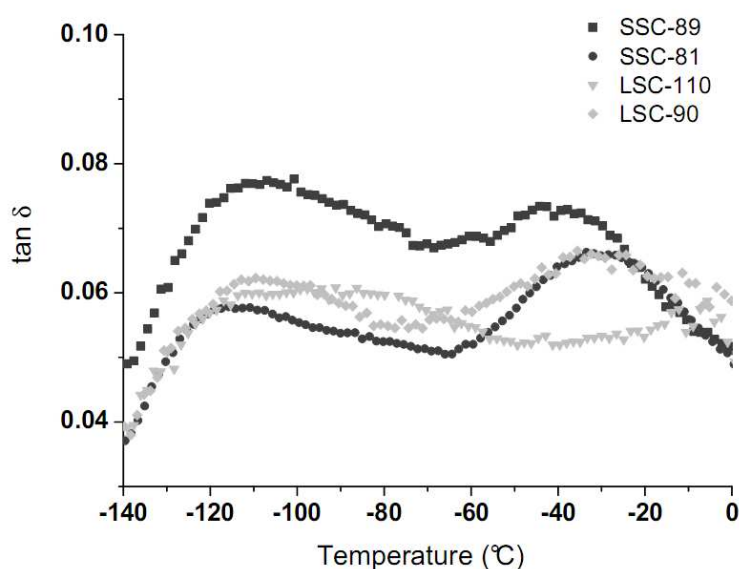


Figure 8: Variation of $\tan \delta$ at 1 Hz as function of the temperature for different LSC and SSC ionomers

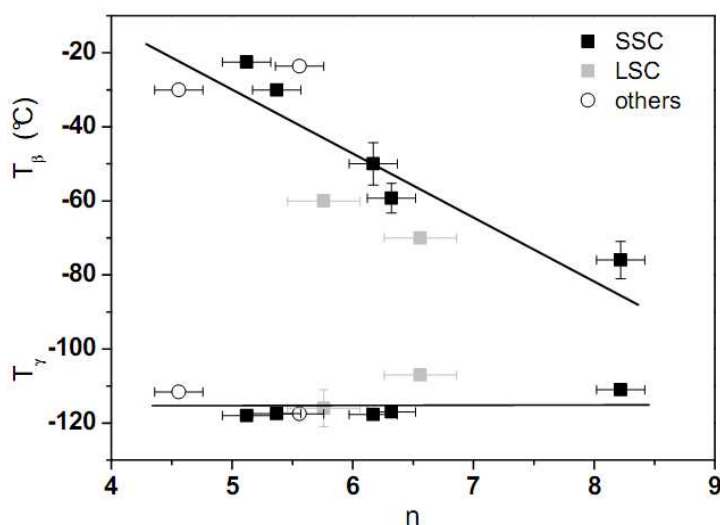


Figure 9: maximum $\tan \delta$ temperature of β and γ relaxations with increasing n

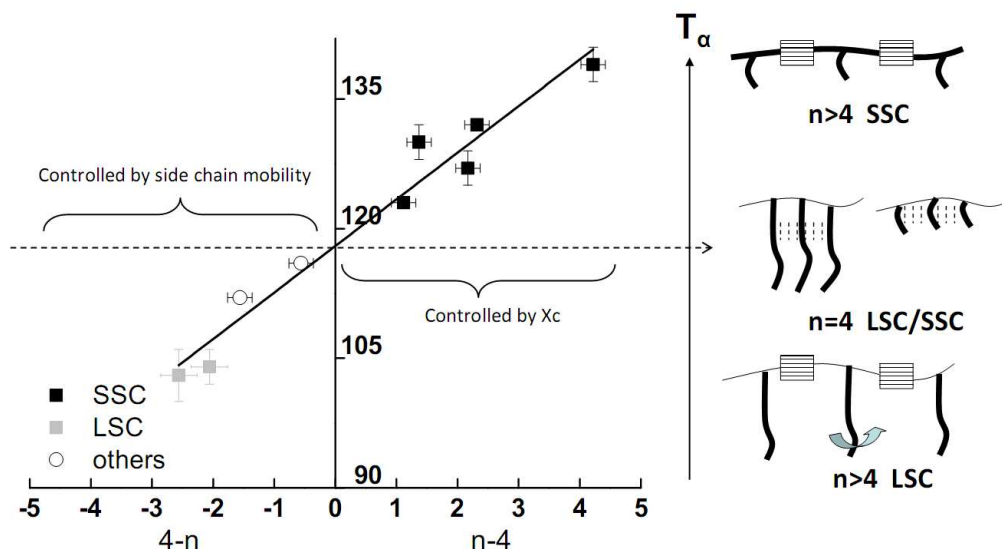


Figure 10: Relationship between maximum $\tan \delta$ temperature of α relaxation and n for LSC and SSC samples, illustrated by a schematic representation of the different molecular motions (bold segments) involved in the relaxation mechanism.

IV.3. Correlation of IEC and property parameters

After the microstructural probe, we are going to analyse the dependence of the thermal stability and conductivity on the ionic exchange capacity.

The thermal stability of SSC and LSC membranes were investigated using thermogravimetric analysis coupled to mass spectroscopy. Similar to Nafion[®] LSC type membrane, the recorded thermogram for the H⁺ form SSC membranes exhibits three weight loss maximum [31, 32]. The first step degradation concerns the pendant chain as suggested by the sulfur dioxide, SO₂ $m/z=64$ and $m/z=48$, and the CF₃O⁺ $m/z=85$ fragment detections. The second step involves the degradation of the lateral chains with formation of both carbonyl fluoride COF ($m/z=46$) and thionyl fluoride, SOF₂ ($m/z=67$). The last step of the thermal degradation is related to the decomposition of fluorinated backbone estimated by the highest temperature of C_xH_y fragments ($m/z=31, 69, 131, 150$). The thermal degradation of the backbone chain of the two types of ionomers occurs in parallel to the final decomposition of the side chain [18, 31, 32].

As the first step degradation in the 210 to 375°C temperature range involves only the end group of the side chain degradation, the relative weight loss in the first step degradation, Δm_1 , was plotted as a function of IEC (Figure 11). Δm_1 follows a linear increase with increasing ion exchange capacity for both LSC and SSC samples.

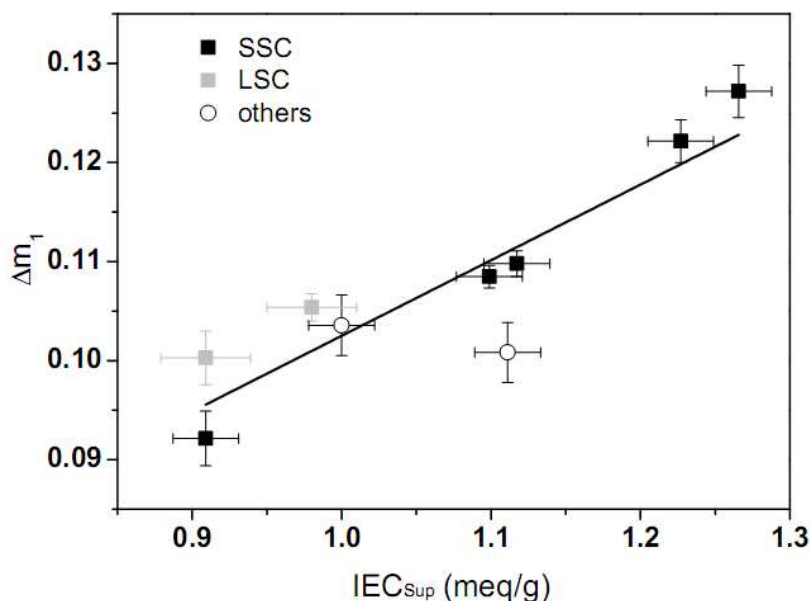


Figure 11: Δm_1 as function of the IEC_{sup} for both LSC and SSC samples

Another interesting parameter is the characteristic temperature of the m/z 64 signal revealed by the MS analysis of SO_2 degradation products. The m/z 64 signal as a function of temperature is plotted in Figure 12. It shows two steps of the formation of this fragment. The first step occurs in the range of 210° and $375^\circ C$ with a maximum peak T_{1max} at $\sim 330^\circ C$. On the other hand, the second step occurs between $375^\circ C$ and $500^\circ C$ with a maximum peak T_{2max} around $425^\circ C$. The fraction of SO_2 , η , formed in the first step was estimated from a deconvolution into two Gaussians and remains constant to $62 \pm 1\%$ regardless of the IEC or the length of the side chain (Figure 13).

Nevertheless, the temperature of the first m/z 64 Gaussian, T_{1max} , was found to shift gradually on a unique curve for both LSC and SSC samples to lower temperature with increasing ion exchange capacity as shown in Figure 13. The tendency implies that at low temperature, ionomers with high ion exchange capacity are more prone to degradation than the low IEC ionomer. In our point view, this behaviour could be explained by the increase in the number of weak ionic groups.

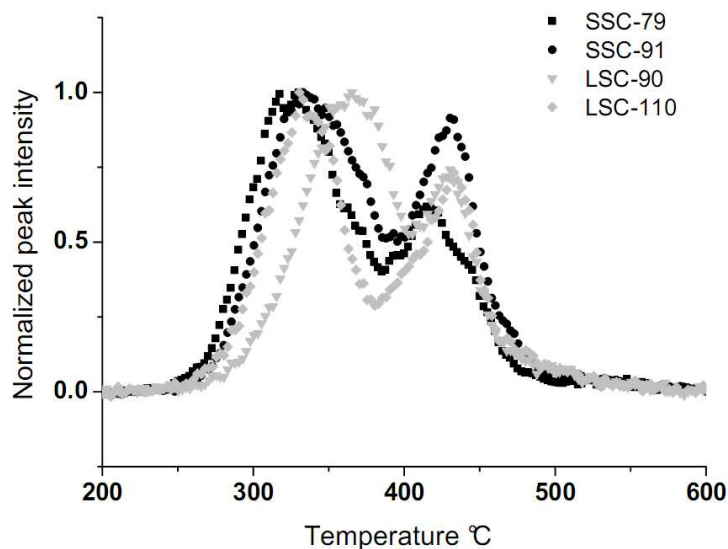


Figure 12: Change in m/z 64 fragment for different ion exchange capacity membrane.

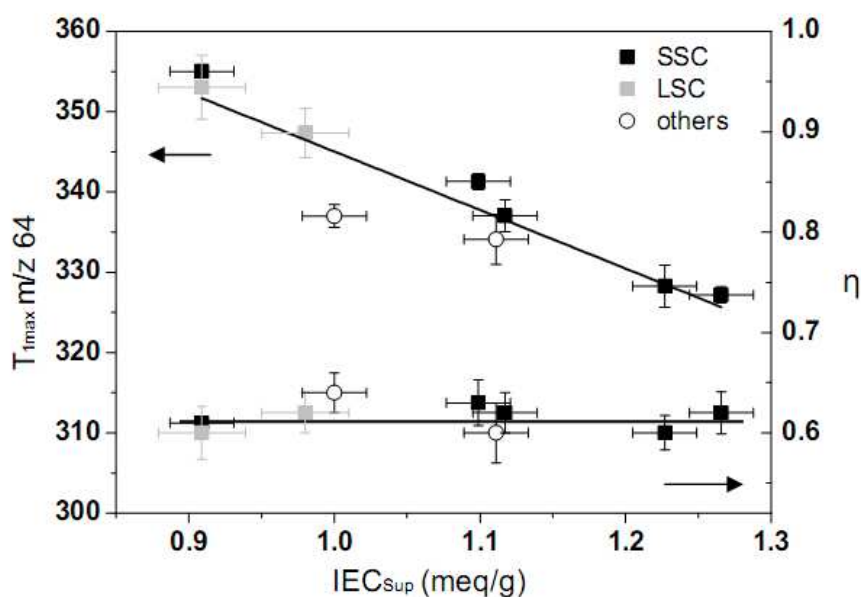


Figure 13: Dependence of the temperature maximum T_{max} and the area fraction η of the first m/z 64 formation step on IEC

Finally, in plane-conductivity measurements, σ , were performed on all commercial membranes under study. The plot in Figure 14 shows a linear relationship for σ as a function of IEC_{sup} as reported in the literature [15]. For these microstructural probes and properties, the linear coefficient can be determined and reported in Table 4.

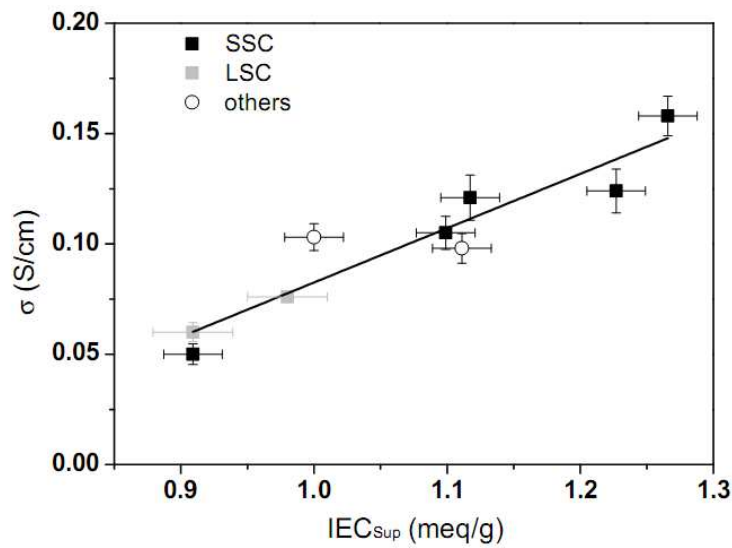


Figure 14: Change of the in-plane conductivity as function of the IEC for different PFSA membranes

Table 4: Experimental values of linear regression coefficients for different techniques

Methods	correlation	Experimental a	Experimental b
WAXS	$X_c = f(n)$	0.04 ± 0.01	-0.16 ± 0.11
DMA	$T_\beta = f(n)$	-18 ± 3	60 ± 57
	$T_\alpha = f(n)$	5.7 ± 0.3	117 ± 2
ATG	$\Delta m_1 = f(IEC)$	0.09 ± 0.01	-0.001 ± 0.025
MS	$T_{I_{max}} = f(IEC)$	-82 ± 6	428 ± 18
conductivity	$\sigma = f(IEC)$	0.24 ± 0.02	-0.15 ± 0.06

For TGA and conductivity, this regression can be modelled as follows. For TGA, the relative weight loss (Δm_1) of the first step degradation in the 210°C to 375°C temperature range involves the fraction η of the ends of the side chains degradation. Thus, we can assume the following dependence of Δm_1 versus IEC:

$$\Delta m_1 = \eta \cdot IEC \cdot 10^{-3} \cdot M \quad (7)$$

where M represents the molar weight of the end-chain group decomposed between 210°C and 375°C. The experimental data gives M equal to 145 ± 25 which is close to the sum of the fragment found by MS detector, i.e; 64 and 85 [18]. Thus, the first weight loss results in the degradation of 62% of the SO_3H group associated to a trifluoromethyl unit.

The dependence of the conductivity on IEC can be considered on two points of view. According to proton mobility, the conductivity of the PFSA ionomer was determined using equation (8):

$$\sigma = \frac{\mu_{\text{eff},H^+} \cdot d \cdot F}{1000 \cdot X_v} \cdot \text{IEC} \quad (8)$$

where μ_{eff,H^+} is the effective mobility of protons in the membrane at wet state, d is the density of the polymer determined equal to 1.98 ± 0.12 at dry state, X_v is the ratio of membrane volume between wet and dry states estimated of about 1.47 in the literature [33] and F is Faraday's constant.

From the experimental data of the slope reported in Table 4, we can determine the μ_{eff,H^+} equal to $(1.82 \pm 0.27) 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. This parameter incorporates terms that relate to acid dissociation, tortuosity and spatial proximity of neighbouring acid groups. The μ_{eff,H^+} value was found in between the value estimated for Nafion 117 and 115 from the literature data [15, 34-36], i.e. $0.69 - 0.83 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ and the value of proton in solution ($3.6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Nevertheless, the equation implies that the y-intercept is zero while the experiments do show that is significantly negative. To explain this negative value of σ vs. IEC y-intercept, a morphological aspect can be proposed based on the percolation equation of the conductivity (9).

$$\sigma = \sigma_0 (\text{IEC} - \text{IEC}_c)^t \quad (9)$$

This equation suggests a morphological change at a critical value IEC_c determined at 0.63 ± 0.03 . Below this threshold value, there is not sufficiently high degree of connectivity between ionic domains for the transport of protons and water through the membrane resulting in σ close to zero (Figure 15). This threshold value explains why no PFSA membrane with IEC lower than 0.6 is commercially available. Finally, it is important to note that this model does not follow a statistical percolation model as the exponent t is close to 1.

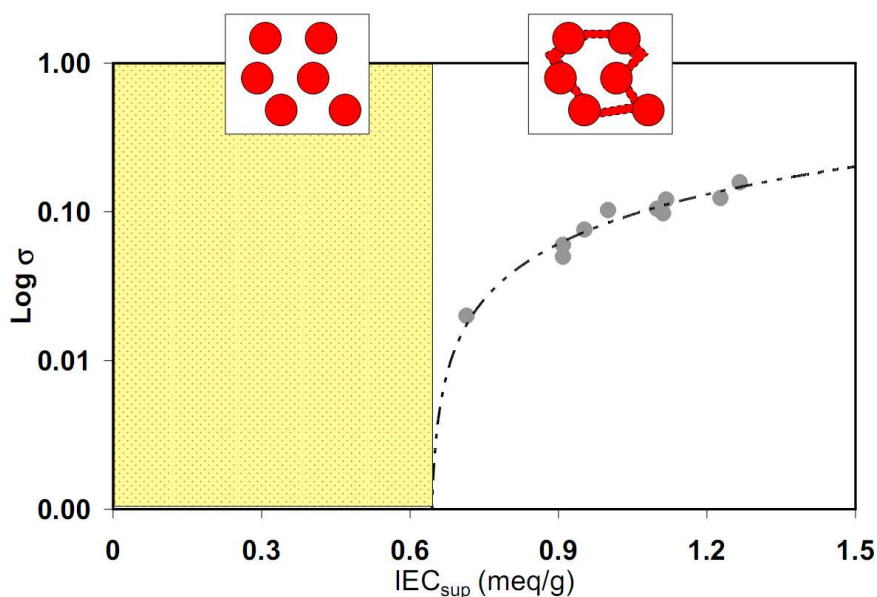


Figure 15: Morphological aspect of proton conductivity in PFSA membranes

On the accuracy point of view of these dependences of PFSA parameters on ion exchange capacity, Figure 16 plots the ΔIEC as previously defined for the WAXS, DMA, TGA-MS and conductivity experiments. This graph is to be associated to the same plot of chemical analyses (Figure 5).

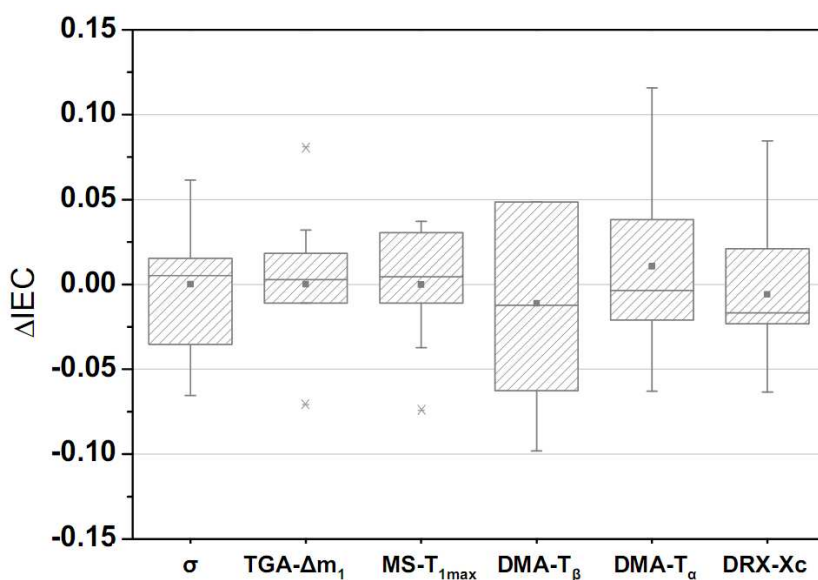


Figure 16: Differences between IEC supplier and IEC calculated from the linear regressions obtained from the properties and microstructural analyses

IV.4. IEC determination: Experimental analyses sensitiveness and application for complex PFSA membranes

A classification of the techniques is proposed starting from the most sensitive one for the determination of ion exchange capacity. The result was the following:

TGA > NMR, MS64, EA (F/S), EDX (F/S) > EDX (O/F), AE (%S) > conductivity, WAXS
DMA T_{α} > DMA T_{β} > titration > FTIR.

The comparison of the different techniques in terms of the deviation showed higher values for titration and FTIR. In contrast, the most sensitive parameters are Δm_1 from TGA, $1/R'$ from NMR, T_{1max} from MS and F/S from EDX or EA. Finally, it is to remark that the average discrepancy for the IEC determination for all mentioned parameters is of 0.05. The standard deviation value can reach 0.03 by selecting the six most accurate methods. However the standard deviation between techniques (0.05) is less than the discrepancies calculated for each technique (0.4). This discrepancy for one parameter originates from the propagation of uncertainty of the measurements. Half of these values originate from the uncertainties of the y-intercept.

These detailed correlations are then applied to estimate first the IEC of homogenous LSC membrane provided by Fumatech: LSC-90 and LSC-100. Three techniques are not taken into account, FTIR, DMA and titration because of their lack of sensitivity. The results from the other experiments are consistent. They gave a strong evidence for identical ion exchange capacity of 1.06 ± 0.05 meq/g and a systematic deviation from the IEC provided by the supplier as illustrated in most of the graphs showing correlation with IEC and summarized in Figure 17.

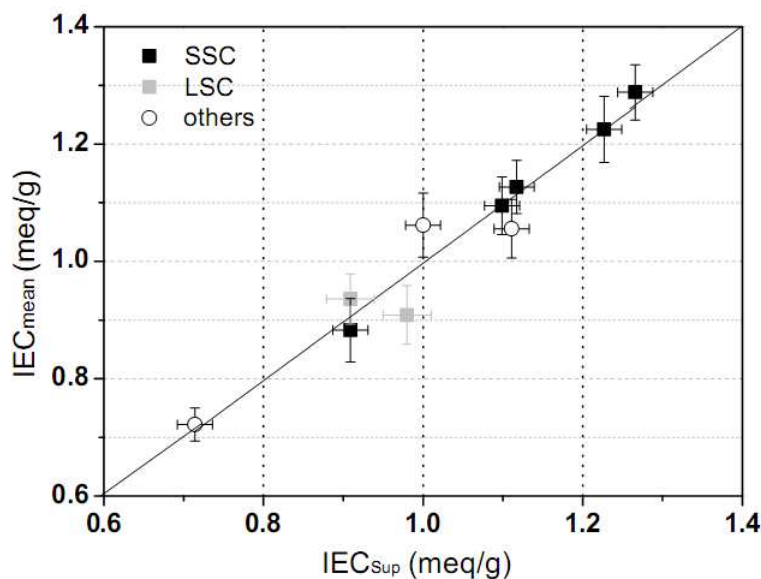


Figure 17: Correlation between IEC supplier and IEC calculated from NMR, WAXS, EDX, EA, TGA, MS and conductivity σ for the commercial membranes

The application of the IEC determination by the combination of different techniques is applied for other membranes as summarized in Table 5. The first example is the ter-140 terpolymer based on polyvinylidene fluoride and hexafluoropropene next to a perfluoro sulfonyl vinyl ether (VDF-HFP-PFSVE) [37, 38]. This material is usually used in DMFC system in order to reduce the methanol crossover and the cost while retaining essential proton conductivity. The chemical structure (Figure 1) and especially the VDF and HFP units are confirmed by FTIR, ^{19}F NMR and ^1H NMR analysis. The presence of additional IR absorption such as 880, 840, 1073 and 1406 cm^{-1} are characteristics of VDF monomer [39]. ^{19}F NMR shifts such as -71.2 ppm and -87 till -110 ppm are related to $\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)$ (HFP) and $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ (VDF) units respectively [37]. In Addition, ^1H NMR confirmed the presence of CH_2 (VDF) at 2.5 ppm [37] next to the SO_3H at 6.6 ppm. These results are detailed in Annexe 2. The presence of VDF group interferes with the NMR, TGA and MS signal which in turn are useless in this specific membrane. Then, by using the most accurate techniques such as conductivity, EDX and elemental analysis EA, the IEC of the terpolymer was found within 0.72 ± 0.03 in agreement with IEC_{sup} value (Figure 17).

Another type of analyzed membrane here is a 9/12/9 μm reinforced composite PFSA. FTIR investigation of external layers showed an LSC type ionomers, due to the presence of the 983 cm^{-1} IR peak. Due to the complexity of the system, the experiments reveal either the overall IEC of the system, either the IEC of the specific layer. The analysis of this

type of membrane can be summarized as illustrated in Figure 18. EDX can be used for the determination of IEC on each layer while the MS appears to be sensitive to the external layers. This may be related to a more accessible thermal degradation for external layers. In contrast, TGA, WAXS and conductivity measurements indicate a global IEC. The results show that external layers have an IEC of 1.10 meq/g while the IEC of the central PFSA is of 0.6 based on EDX. Thus, EDX results on the three layer gives an overall IEC of about 0.9. This value is consistent to the one measured by conductivity, WAXS, TGA and NMR.

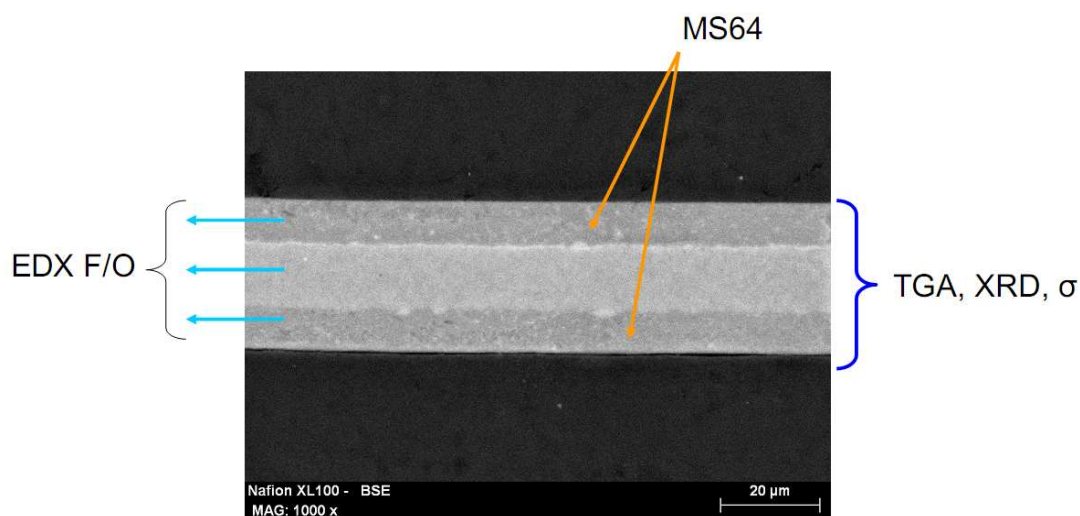


Figure 18: Different techniques used for measuring the IEC of external layers and the whole membrane Nafion XL100

Table 5. Summary of IEC results on other membranes

		Supplier IEC	Estimated IEC	techniques
ter-140		0.71 ± 0.02	0.72 ± 0.03	σ , EDX, EA
LSC-90		1.11 ± 0.02	1.06 ± 0.05	all
LSC-100		1.00 ± 0.02	1.06 ± 0.05	all
Nafion XL100	external layers		1.10 ± 0.03	EDX F/O, MS64
	Central layer		« 0.56 ± 0.14 »	EDX F/O
	all		0.92 ± 0.03	σ , mean EDX F/O, TGA, DRX,NMR

V. Conclusion

The ion exchange capacity of a series of commercial membranes was determined using already used and newly developed techniques. The precision was obtained within ± 0.03 by selecting the most accurate methods such as ATG and conductivity and by excluding the FTIR and titration methods. The latter techniques indeed induced a large error in the determination of the IEC although widely used throughout literature. The calibrations presented are valid for the determination of the ion exchange capacity of other type of perfluorinated ionomers such as copolymers and trilayer reinforced PTFE membranes (external and average layer IEC). Moreover, techniques such as conductivity, TGA and DMA allowed us to clarify some of the theoretical issues on proton conductivity, first step degradation and α and β relaxations. For more advances, this study could be extended on membrane-electrode assembly (MEA) for a direct IEC determination of the membrane or the ionomer present in the active layer. The calibrations could also be used as a reference point for the evaluation of ageing in AME during fuel cell tests.

VI. Acknowledgments

This research was supported by the French National agencies for Research, ANR (PAN-H program) and the APS (Assemblée des Pays de Savoie). The authors thank Solvay Speciality Polymers for providing the SSC ionomers for the study.

VII. References

1. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
2. Saito, M., et al., *Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(41): p. 16064-16070.
3. Ghielmi, A., et al., *Proton exchange membranes based on the short-side-chain perfluorinated ionomer*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 108-115.
4. Eisman, G.A., *The application of Dow Chemical's perfluorinated membranes in proton-exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 1990. **29**(3-4): p. 389-398.

5. Hamrock, S.J., et al., *Polymer electrolyte membrane*, 3M, Editor. 2004, US patent 20040121210.
6. Grot, W., *Manufacture*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 9-43.
7. Schmidt-Rohr, K. and Q. Chen, *Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes*. *Nat Mater*, 2008. **7**(1): p. 75-83.
8. Slade, S., et al., *Ionic Conductivity of an Extruded Nafion 1100 EW Series of Membranes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **149**(12): p. A1556-A1564.
9. Grot, W., *Experimental Methods*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 167-189.
10. Ding, F.C., et al., *Cross-linked sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s for PEM fuel cell application as proton-exchange membrane*. *Journal of Power Sources*, 2007. **164**(2): p. 488-495.
11. Ye, et al., *Preparation and characterization of high-durability zwitterionic crosslinked proton exchange membranes*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **362**: p. 29-37.
12. Chen, T.-Y. and J. Leddy, *Ion Exchange Capacity of Nafion and Nafion Composites*. *Langmuir*, 2000. **16**(6): p. 2866-2871.
13. Perusich, S.A., *FTIR equivalent weight determination of perfluorosulfonate polymers*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **120**(1): p. 165-183.
14. Garcia Escribiano, P., et al., *Preparation and characterization of hybrid membranes for fuel cell applications: hydrogenated styrene-butadiene rubber filled with alkyl, phenyl or tolyl sulfonated silica*. *Polymer International*, 2011. **60**(3): p. 493-499.
15. Peckham, T.J., et al., *Main-chain, statistically sulfonated proton exchange membranes: the relationships of acid concentration and proton mobility to water content and their effect upon proton conductivity*. *J. Mater. Chem.*, 2007. **17**: p. 3255 - 3268.
16. Grot, W., *Properties*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 45-73.
17. Peron, J., et al., *Properties of Nafion® NR-211 membranes for PEMFCs*. *Journal of Membrane Science*, 2010. **356**(1-2): p. 44-51.
18. Bas, C., et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009. **47**(14): p. 1381-1392.
19. Cable, K.M., K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.

20. Heitner-Wirguin, C., *Infra-red spectra of perfluorinated cation-exchanged membranes*. Polymer, 1979. **20**(3): p. 371-374.
21. Falk, M., *an infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion membranes)*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**: p. 1495-1501.
22. Levy, L.Y., A. Jenard, and H.D. Hurwitz, *Hydration and ion-exchange process in carboxylic membranes. Part 1.-Infrared spectroscopic investigation of the acid membranes*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982. **78**(1): p. 29-36.
23. Liang, Z., et al., *FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane*. Journal of Membrane Science, 2004. **233**(1-2): p. 39-44.
24. Nandan, D., et al., Indian J Chem A. **33**: p. 395.
25. Ghassemzadeh, L., et al., *Chemical degradation of proton conducting perfluorosulfonic acid ionomer membranes studied by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Journal of Power Sources, 2009. **186**(2): p. 334-338.
26. Chen, Q. and K. Schmidt-Rohr, *¹⁹F and ¹³C NMR Signal Assignment and Analysis in a Perfluorinated Ionomer (Nafion) by Two-Dimensional Solid-State NMR*. Macromolecules, 2004. **37**(16): p. 5995-6003.
27. Lowry, S.R. and K.A. Mauritz, *An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(14): p. 4665-4667.
28. Danerol, A.S., et al., *Influence of ageing in fuel cell on membrane/electrodes interfaces*. Journal of Power Sources, 2010. **196**(7): p. 3479-3484.
29. Kyu, T. and A. Eisenberg, *Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomer Membranes*, in *Perfluorinated Ionomer Membranes*. 1982, ACS. p. 79-110.
30. T. Kyu, M. Hashiyama, and A. Eisenberg, *Dynamic mechanical studies of partially ionized and neutralized Nafion polymers*. Can. J. Chem., 1983. **61**(4): p. 680-687.
31. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, *Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1498-1504.
32. Wilkie, C.A., J.R. Thomsen, and M.L. Mittleman, *Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(4): p. 901-909.
33. Suresh, G., A.K. Pandey, and A. Goswami, *Permeability of water in poly(perfluorosulfonic) acid membrane with different counterions*. Journal of Membrane Science, 2007. **295**(1-2): p. 21-27.

34. Peckham, T.J., J. Schmeisser, and S. Holdcroft, *Relationships of Acid and Water Content to Proton Transport in Statistically Sulfonated Proton Exchange Membranes: Variation of Water Content Via Control of Relative Humidity*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **112**(10): p. 2848-2858.
35. Rodgers, M.P., et al., *The effect of spatial confinement of Nafion® in porous membranes on macroscopic properties of the membrane*. Journal of Membrane Science, 2008. **321**(1): p. 100-113.
36. Rodgers, M.P., Z. Shi, and S. Holdcroft, *Transport properties of composite membranes containing silicon dioxide and Nafion®*. Journal of Membrane Science, 2008. **325**(1): p. 346-356.
37. Sauguet, L., B. Ameduri, and B. Boutevin, *Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(10): p. 1814-1834.
38. Ameduri, B., *From Vinylidene Fluoride (VDF) to the Applications of VDF-Containing Polymers and Copolymers: Recent Developments and Future Trends*€ Chemical Reviews, 2009. **109**(12): p. 6632-6686.
39. Boccaccio, T., et al., *Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy*. Journal of Membrane Science, 2002. **210**(2): p. 315-329.

-Chapitre IV-
Structure PFSA et
contamination cationique

Structural changes induced by cationic contamination in PFSA

L'étude précédente nous a permis de comprendre la structure des membranes perfluorées sulfoniques à l'état neuf à travers leur dépendance à la capacité d'échange ionique.

Ce chapitre porte sur les changements physicochimiques de la membrane induits par la pollution cationique. Ainsi, les propriétés des membranes perfluorées de type LSC et SSC, contaminées par une série de contre-ions, ont été étudiées par spectroscopie infrarouge (FTIR), analyse thermogravimétrique couplée à la spectroscopie de masse (ATG-MS) et par spectroscopie mécanique en dynamique (DMA).

Dans un premier temps, l'analyse des effets de la pollution cationique sur les propriétés thermiques des membranes à courtes chaînes est présentée. Dans une deuxième étape, les changements de ces propriétés sont corrélés aux interactions cation-ionomère révélés par spectroscopie infrarouge. Enfin, l'influence de la longueur de chaînes, la capacité d'échange ionique et l'eau sur l'interaction cation-ionomère sont étudiées.

Structural changes induced by cationic contamination in PFSA

E. MOUKHEIBER, C. BAS, L. FLANDIN, N.D. ALBEROLA

*LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP- Université de Savoie - Université J.
Fourier
LMOPS - Bât. IUT
Campus de Savoie Technolac,
F - 73376 Le Bourget du Lac Cedex*

I. Abstract:

This paper focuses on the effect of exchanged ions on the thermal behaviour of Aquivion[®] type membranes based on Short Side Chain (SSC) polymers and conventional Nafion[®] and Fumapem[®] type membranes based on the Long Side Chain (LSC) polymers. Cation-exchanged membranes show two distinctive thermal behaviours as function of the Lewis Acid Strength (LAS) of the cation. At low temperature, monovalent cations induce a shift in α relaxation that is attributed to the glass transition of the ionomer while this relaxation was associated to the decomposition temperature for multivalent cations in agreement with thermogravimetric analysis. At high temperature, cations with $LAS < 0.3$, improve the thermal stability of the side chain while cations with $LAS > 0.3$ enhance the thermal degradation for both sample type. Microstructural changes investigated by infrared spectroscopy were correlated to thermal properties according to two different modes of interaction as function of LAS. For cations with $LAS < 0.3$, an interaction with sulfonate and the ether oxide group is observed which tends to stiffen the following two bonds and consequently improve the thermal stability of the membrane. On the other hand, cations with $LAS > 0.3$ interact only with the ether oxide by weakening the C-O-C bond which results in an enhanced degradation. Finally, the degradation temperature seems strongly dependent on the cation interaction with the ether oxide group.

Keywords: ion exchangers, membranes, polyelectrolytes, thermal properties, structure

II.Introduction

Fuel cell cationic contaminants coming from the fuel, the corrosion of fuel stack system, the membrane-electrode assembly (MEA) or from the outside environment can significantly affect the performances and long term durability of PEMFCs [1-6]. Cationic impurities can enter the membrane and replace protons since they have higher affinity for the sulfonate sites than protons [7].

The negative effects of this type of replacement have already been demonstrated. The investigation of thermodynamics and transport properties of alkali and transition metal cations exchanged Nafion[®] membranes showed that these cations considerably reduce conductivity, increase electro-osmotic drag and decrease water content in the membrane [7-13]. Other studies have been conducted on the impact of cationic contamination on the overall performance of fuel cells. The summary of experimental results on monovalent, divalent and trivalent cations showed larger Ohmic, activation, thermodynamics and mass transport losses [14-16]. The degradation of the fuel cell is faster when exposure time or concentration is increased. High level of contamination could be devastating to fuel cell performance and could lead to system failure.

The thermal properties of perfluorinated sulfonic ionomer can also be affected by cationic contaminants. Cationic contamination induces a shift toward higher temperature in the α relaxation commonly associated to the glass transition T_g [17] excepted for alkyl ammonium ions [18]. At high temperature, the ion exchange of alkaline [19-24] and alkali earth metal ions [19, 25] was effective in improving the thermal stability while aluminium and to a less extent iron and tin [19, 26] tend to decrease the thermal stability of cation-exchanged membranes. For alkali and Alkali earth metal ions, the increase in the thermal stability was associated to the ionic radius [19, 23-25] of the cation while the decrease in the thermal stability of trivalent Al(III), Fe(III) and Sn(IV) is attributed to modification in the decomposition process [19, 26].

Furthermore, contaminants induce microstructural changes within the membrane as revealed by infrared spectroscopy. Quezado *et al.* [27] have studied the infrared spectra of Nafion[®] in twenty different cationic forms. Spectra in the OH stretching and bending region allow the distinction between hydrogen bonded and non hydrogen bonded water molecules and yield information on the mode of attachment of water molecule to anion-cation pair. In addition to the changes in the water region of the infrared spectra, the location and the width of the peak for the SO_3^- symmetric stretching vibration ($\sim 1057 \text{ cm}^{-1}$) are sensitive to counter ions due to

an induced polarization of the S-O dipoles in the sulfonate group by electrostatic field of the adjacent cation [25, 28, 29]. This peak wavenumber is relatively independent of water content and cations type at high degree of hydration but shifts to higher values and broadens as the water content decreases. Other studies [28-30] have described a shift in the low wavenumber component of the ether oxide group in the side chains (969 cm^{-1}) for different cationic form membranes. These shifts were once again discussed as function of the ionic radius. These assumptions may be true for Alkaline group cations but do not take into account the whole group of cations.

In a previous work, we pointed out the strong influence of the Lewis Acid strength (LAS) of cations on the thermal properties and microstructural changes [31]. An optimum interaction between the sulfonate group and the cation was found for cations with LAS in the range 0.2-0.3 range. This critical value, in agreement with the one determined by Quezado *et al.* [27] in the study of the fraction of free water as function of LAS parameter, is found to be the Lewis Basic strength of the sulfonate anion ($\text{LBS}_{\text{SO}_3^-}$). Moreover, thermal stability was found to be strongly dependent on LAS parameter. Cations with $\text{LAS} > \text{LBS}_{\text{SO}_3^-}$ improve the thermal stability of the membrane while that of $\text{LAS} < \text{LBS}_{\text{SO}_3^-}$ enhance the thermal degradation.

This short literature review shows that the influence of cationic contamination on PFSA membrane properties has already been described in the literature. However, most of the studies analyze the effect of cation on only one type of membrane, mainly Nafion. The purpose of this article is to investigate the effect of cationic pollution on the thermal properties of SSC (Short Side Chain monomer) type membranes and to compare them with conventional LSC (Long Side Chain monomer) type membranes. This manuscript will also shed some light on cationic interactions within perfluorinated membranes and their relationship to thermal properties.

III. Experimental

III.1. Commercial Materials

Membranes used in this study (Table 1) were provided by Solvay Speciality Polymers, Ion power Inc and FuMA-Tech. All samples were pretreated in an aqueous 10 wt.-% in HNO₃ solution for at least 3 hours at 80°C followed by a treatment for 1h in UHQ water at 80°C.

Table 1. Some properties of commercial membranes under study

Membrane	Supplier	EW (g.equiv ⁻¹)	Type	Acronyms
Aquivion® E87	Solvay Speciality Polymers	895	SSC	SSC-89
Aquivion® E79	Solvay Speciality Polymers	790	SSC	SSC-79
Nafion® Nr211	Ion Power, Inc	1020	LSC	LSC-102
F-1030	FuMA-Tech	1000	LSC	LSC-100

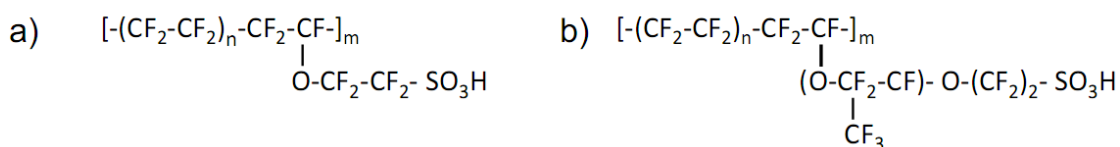


Figure 1.a) Short Side Chain (SSC) type membrane b) Long Side Chain (LSC) type membrane

III.2. Sample Preparation

These membranes were cut into 3x1 cm² samples and soaked in a 1000ppm of aqueous solution prepared from both chloride and sulphate salts (NaCl, Na₂SO₄, CaCl₂, FeCl₃, NiSO₄, NiCl₂...). Membrane dimensions and salts solution volume resulted in an excess of cation with respect to acid moieties. The specimens were allowed to equilibrate in the solution for at least 72h at room temperature (298K) in order to convert the membrane into the ionic form. Before analysis, membranes were washed in UHQ water and superficially dried with filter paper. Table 2 lists the different cations and some of their characteristics, namely, valence (z), cation radius (r_c), and Lewis Acid Strength (LAS).

III.3. Membrane characterizations

FTIR measurements

FTIR spectra were performed with a spectrometer, Perkin-Elmer, Paragon 1000, equipped by a single reflexion device (PIKE Diamond MIRacleTM, Pike Technologies, Madison) for ATR measurements, or on self supported membrane for transmission mode. Data in 800-4000 cm⁻¹ frequency range were collected under nitrogen gas flow. The wet samples were soaked in UHQ water at 25°C for 15 min and superficially dried with a filter paper before analysis while the so-called dry samples were heated at 70°C for at least 30 min in a dry atmosphere. The spectra were normalized with the asymmetric CF₂ stretching mode at 1145 cm⁻¹. From IR spectra, symmetrical stretching frequencies of the sulfonate $\nu_{\text{SO}_3^-}$ and ether oxide ν_{COC} , the relative area of the stretching $A_s(\text{OH})$ and bending $A_\delta(\text{OH})$ regions of water were determined as described in chapter II.

Coupled thermogravimetric analysis (TGA/MS)

A simultaneous thermal analyser, Netzsch, TG 209 F1 Iris, coupled to a quadrupole mass spectrometer, Netzsch, MS 403 Aëlos II, was used for the TGA-MS analysis. The experiments were performed under helium atmosphere at a heating rate of 10°C/min, from 30°C to 800°C. In this paper, the $T_{\text{onset } 64}$ and the maximum of the first step weight loss derivative $D_{\text{max 1st step}}$ were extracted as shown in chapter II.

Dynamic mechanical analysis (DMA)

Dynamic mechanical experiments were carried out with a Polymer Laboratories MKIII analyser, on samples of size 10 x 8 x 0.030 mm³. The torque applied to the clamping screws was 20cN.m. For DMA experiments, membrane samples were dried for 1h under nitrogen gas flow and then analysed in the tensile mode under nitrogen gas flow. After a preloaded force, sinusoidal amplitude of 16µm is applied at 1, 3 and 10 Hz while applying a slow heating ramp of 1°C/min. The storage modulus (E') and the loss factor $\tan \delta$ ($=E''/E'$) were recorded as a function of temperature and frequency. From this E' vs temperature, $T_{\text{onset DMA}}$ can be determined by the straight line intersection as illustrated in chapter II.

Table 2: Some characteristics of Cations under study

Cations	Line Number in the periodic table	Cationic Radius R_c (nm)[19, 31]	Lewis Acid Strength (LAS)[32]
H_3O^+	1	0.060	0.33
Cs^+	6	0.174	0.109
K^+	4	0.133	0.126
Na^+	3	0.095	0.156
Li^+	2	0.059; 0.074	0.205
Ba^{2+}	6	0.142	0.195
Sr^{2+}	5	0.126	0.233
Ca^{2+}	4	0.099	0.274
Zn^{2+}	4	0.074	0.33
Mg^{2+}	3	0.065	0.334
Ni^{2+}	4	0.069	0.34
Co^{2+}	4		0.35
Cu^{2+}	4	0.071	0.45
Cr^{3+}	4	0.062	0.50
Fe^{3+}	4	0.064	0.53
Al^{3+}	3	0.053	0.57

IV. Results and interpretation

IV.1. Thermal behaviour of cation-exchanged membranes

Dynamic mechanical analysis (DMA) measurements were first performed on SSC-87 and SSC-79 samples. All cation-exchanged membranes exhibited a drop in the storage modulus which temperature onset ($T_{onset \text{ DMA}}$) was found dependent on the counter ion nature (Figure 2). First, a change in the nature of the counter anion in the solution, whether chloride (Cl^-) or sulphate (SO_4^{2-}), did not induce a significant change of the storage modulus over the range of studied temperature. In particular, the ($T_{onset \text{ DMA}}$) remained similar regardless of the anion (Figure 3). This could result from Donnan exclusion [33] that prevents the anions from entering the ionomer.

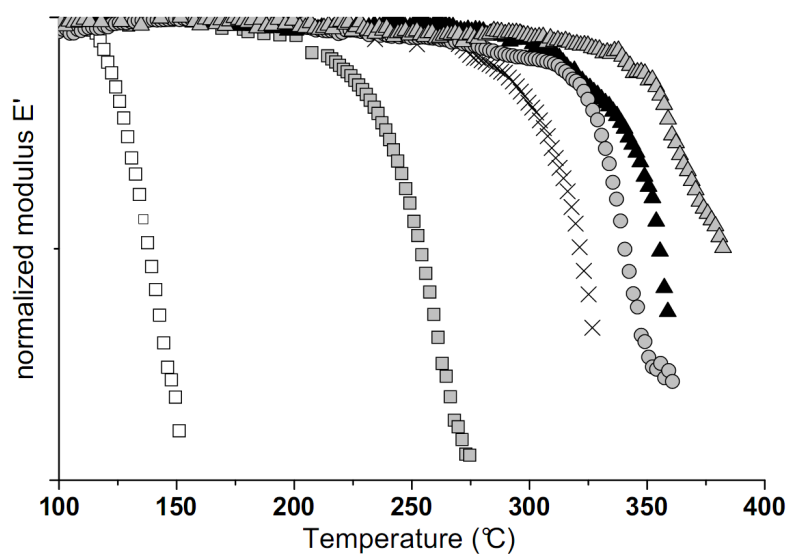


Figure 2: Storage tensile modulus at 1 Hz versus temperature for different cation-exchanged membranes. H^+ (open square), Li^+ (grey square), Co^{2+} (grey circle), Mg^{2+} (black triangle), Sr^{2+} (grey triangle), Al^{3+} (cross).

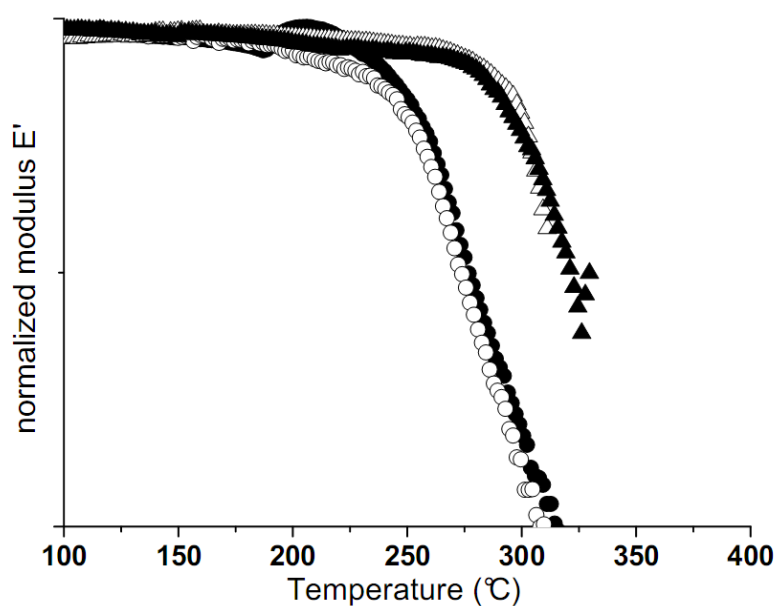


Figure 3: Negligible effect of anion in the solution on the thermomechanical properties of Na^+ (black circle: SO_4^{2-} , open circle: Cl^-) and Fe^{3+} (black triangle: SO_4^{2-} , open triangle: Cl^-) cation-exchanged SSC membranes

All studied cations, on the contrary, lead to a shift in the softening temperature, confirming already presented data [31]. In order to quantify the increase in stiffness at high temperature, and thereby the strength of the PFSA interaction with cations, the latter were

considered as function of their Lewis Acid Strength (LAS). Figure 4 plots the $T_{\text{onset DMA}}$ of cation exchanged SSC membranes as function of LAS. Two qualitatively different behaviours were found separating alkali and multivalent cations. Alkali ions (Cs^+ , K^+ , Na^+ , Li^+) induced a quite constant $T_{\text{onset DMA}}$ with increasing LAS. In addition, the corresponding $T_{\text{onset DMA}}$ was found frequency dependent with activation energy E_a of approximately 600 KJ/mol. The drop modulus was thus attributed to the alpha relaxation associated to the T_g of the polymer. In this case, the slight mobility decrease of the chains is mostly due to steric hindrance induced by alkali cations. On the other hand, the multivalent ions were responsible for a decrease in the $T_{\text{onset DMA}}$ with increasing the LAS. This corresponding relaxation did not exhibit much frequency dependence and therefore the transition behaviour could not be attributed to the polymer glass transition but were more likely related to a degradation mechanism.

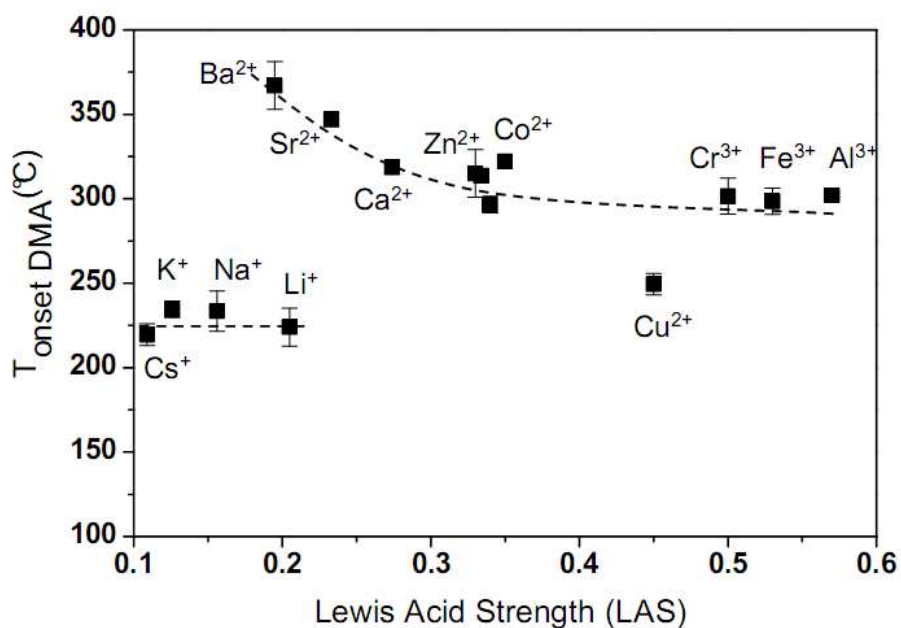


Figure 4: $T_{\text{onset DMA}}$ of SSC membranes as function of the Lewis Acid Strength (LAS). The lines were added to guide the eye.

In order to better understand the thermomechanical behaviour as function of the LAS for multivalent cations and the possible degradation of the polymer, the thermal stability of the cation form membranes was investigated using thermogravimetric analyser coupled to mass spectroscopy (ATG/MS). The recorded thermogram for the H^+ form of SSC-87 and SSC-79 membranes exhibits three weight loss maximum as Nafion[®] membrane [21, 31, 34]. The degradation mechanism identified using the corresponding MS graphs of the selected m/z

fragments' signal showed that the first step of degradation involves the formation of SO_2 . The temperature location of the first step decomposition on cation-exchanged membrane can be chosen as either the onset of the derivative weight loss (T_{onset}) or the onset of the m/z 64 curve ($T_{\text{onset-64}}$).

The $T_{\text{onset-64}}$ was carefully determined and plotted as function of the Lewis Acid character of cations for SSC-87 and SSC-79 in Figure 5. As observed in previous paper [31], the $T_{\text{onset-64}}$ strongly depends on the Lewis acid character of cations. The cations can be categorized into two groups: For cations with LAS lower than 0,3, the PFSA exhibits good thermal stability up to 450°C , which indicates an inhibition regarding breaking the C-S bonds, the first step of thermal decomposition. On the other hand, the presence of cation with LAS above 0,3 enhance the thermal degradation.

In agreement with these thermogravimetric analysis results, the highest shift of $T_{\text{onset DMA}}$ induced by multivalent cations can be assigned to the thermal decomposition of the polymer (except for Cu^{2+}). For the present series, it was thus suggested that multivalent cations can strongly interact with the ionomers resulting in ionic cross-linking network that hinder the molecular mobility and shift the T_g toward higher temperature, and even beyond the degradation temperature.

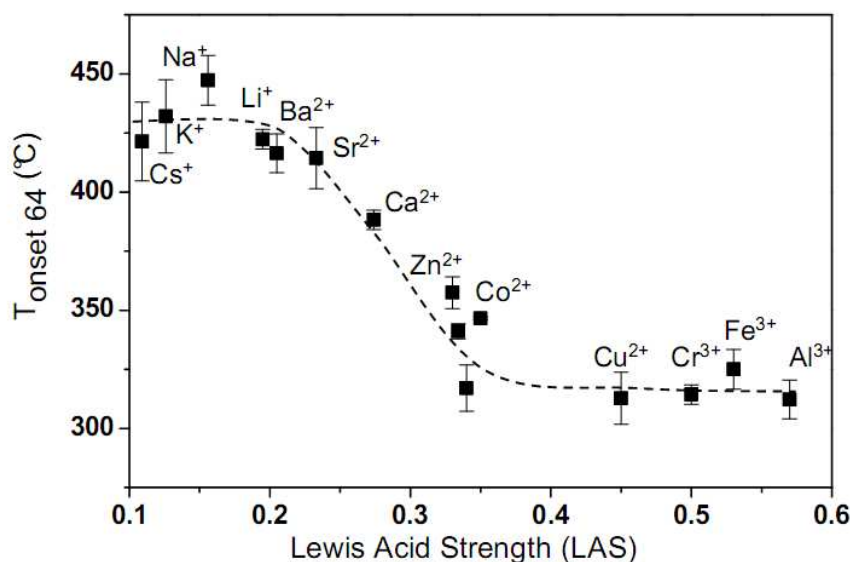


Figure 5: Decomposition temperature $T_{\text{onset-64}}$ of cation form SSC samples as function of LAS. The lines were added to guide the eye.

The degradation kinetic of cation-exchanged membrane was analyzed by plotting the maximum of the derivative weight loss at the first stage of decomposition $D_{\text{max 1st step}}$ as

function of the LAS for the series of SSC samples. As with $T_{\text{onset } 64}$, two distinctive modes were observed in Figure 6. The rate of decomposition of polluted membranes was found to decrease with increasing LAS for cation LAS < 0.3 while an increase in the decomposition rate was observed for cations of LAS > 0.3. Once again, the effect of the anion in the solution was negligible both on the $T_{\text{onset } 64}$ and the rate of degradation of the ionomer.

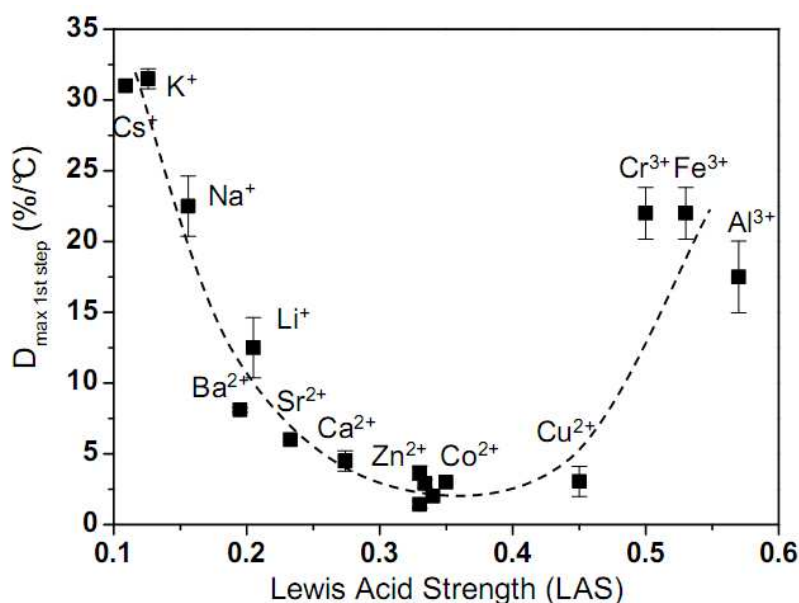


Figure 6: $D_{\text{max 1st step}}$ as function of the Lewis Acid Strength. The lines were added to guide the eye.

In summary, both studied parameters ($T_{\text{onset } 64}$ and the degradation rate) show two distinct thermal behaviours as function of cation LAS. The improvement in thermal stability was effective for cation LAS < 0.3, and the degradation rate was higher. On the other hand, an enhancement of the thermal decomposition was observed for cations with LAS > 0.3 characterized by a rapid decomposition. To have a better understanding of this two decomposition behaviours of cation-exchanged membranes, FT-IR measurements were carried out on contaminated samples.

IV.2. Structure of cation exchanged membranes

Ion interactions within SSC membranes have been investigated through the analysis of the frequency shifts of ion related bands that are, the symmetrical stretch frequencies of the sulfonate group $\nu_{\text{SO}_3^-}$ and the ether oxide group ν_{COC} . Figure 7 plots the relationship between the shift of $\nu_{\text{SO}_3^-}$ symmetric wavenumber and the Lewis Acid Strength (LAS) of the cations.

The changes in $\nu_{\text{SO}_3^-}$ location in dry state can be summarized as follows: for cations with LAS > 0.3 , negligible shifts of $\nu_{\text{SO}_3^-}$ were observed, indicating weak interactions between the cations and the sulfonate group. On the other hand, cations with LAS < 0.3 showed frequency shift toward high wavenumbers of the sulfonate group that increases with LAS. This tendency can be explained by the strengthening of the interaction between the cation and the sulfonate anion within the PFSA. This phenomenon is to relate with the cation affinity to the sulfonate anion resulting in more cation aggregation surrounding the sulfonate group SO_3^- as suggested in literature [35]. A maximum value was revealed for cation close to 0.25 LAS. This critical value appears to be the Lewis Basic Strength (LBS) of the sulfonate group within perfluorinated SO_3H ionomers suggested by Quezado *et al.* [27]. For both alkali and divalent alkaline earth series except Mg^{2+} , the band monotonically shifts to high frequencies f , such that $f \sim z/r^2$, where z is the charge and r is the radius of the cation suggesting an electrostatic interaction of the moieties (Figure 8-a).

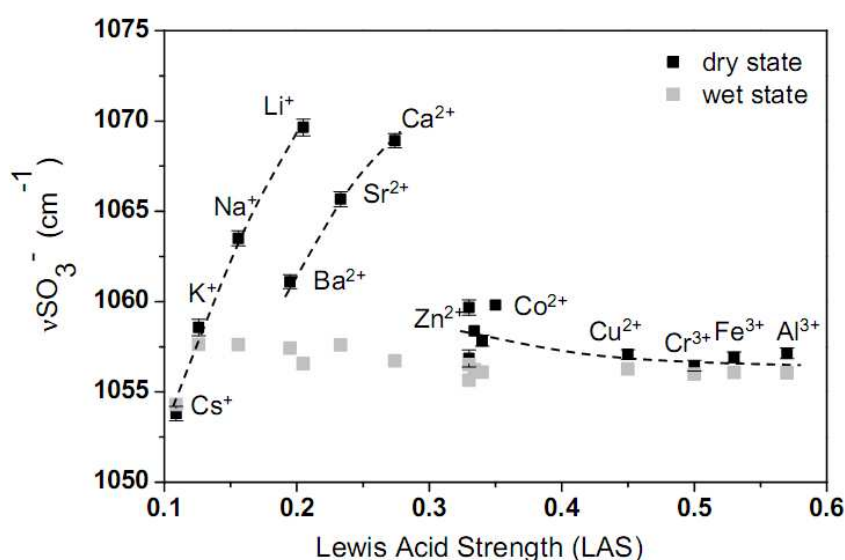


Figure 7: $\nu_{\text{SO}_3^-}$ versus LAS for SSC samples in dry and wet states. The lines were added to guide the eye.

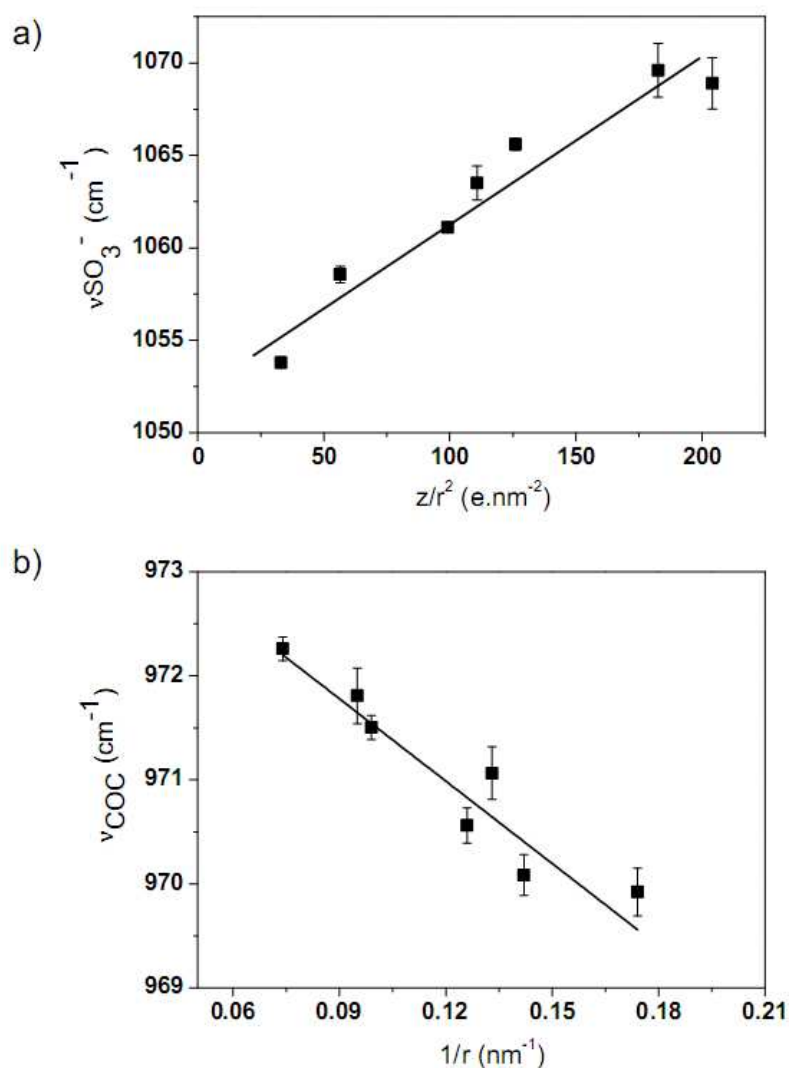


Figure 8 : Linear relationship between a) the symmetrical stretching frequency $\nu_{SO_3^-}$ as function of z/r^2 b) the symmetrical stretching frequency ν_{COC} as function of $1/r$ for alkali and divalent alkaline earth series (except Mg^{2+})

Figure 9 plots the relationship between the ν_{COC} wavenumber and the Lewis Acid Strength (LAS) for SSC membranes. At dry state, two groups of cations can be observed. The first one with $LAS > 0.3$ gives rise to a shift of the ether bands toward low wavenumbers. This decrease in the CO stretching is explained by a strong interaction cation-COC that weakens the ether oxide bond. In contrast the second group with $LAS < 0.3$ tends to shift the ether bands to high wavenumbers. This group of cations interacts with the ether oxide group by stiffening the COC bond. Figure 8-b shows a linear correlation between the wavenumbers of the ether oxide group (COC) and the inverse of the cation radius (r) for Alkali and alkaline earth series ,except Mg^{2+} , suggesting a columbic interaction.

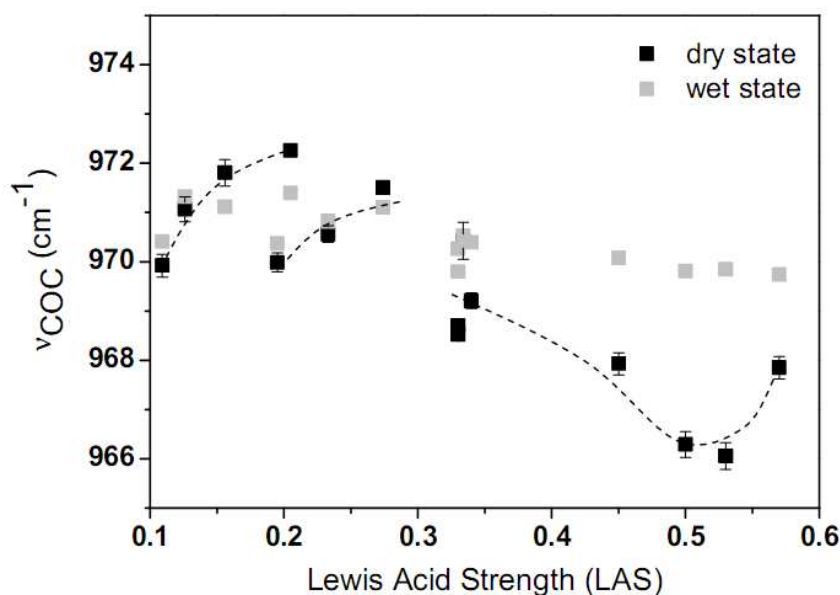


Figure 9: ν_{COC} versus LAS for SSC samples in dry and wet states. Lines were added to guide the eye.

In summary, infrared results were obtained using a series of cations with two different anions in an immersed solution (Cl^- and SO_4^{2-}). Identical shifts were evidenced for the symmetrical stretch frequencies of the sulfonate and the ether oxide group regardless of the anion which seems an indicator of the polymer-cation interaction. For $\text{LAS} > 0.3$, negligible polarising effects were found on the sulfonate group indicating weak interactions between the cation and the sulfonate moiety. In contrast, this group of cations strongly interacts with the ether oxide group which weakens the chemical bond C-O-C. A crosslinking phenomenon could happen via the ether oxide for the multivalent cations which consequently increase the main relaxation up to the thermal degradation of the polymer. In addition, other contamination investigations as well as our own internal observations indicate the presence of oxo-bonded Fe-O-Fe moieties in Fe^{3+} exchanged membranes using infrared spectroscopy [36] that could support the statement mentioned before. On the other hand, cations with $\text{LAS} < 0.3$ interact with both the sulfonate and the ether oxide groups. Such interaction may lead to a crosslinking in the case of multivalent cations. The overall mechanism tends to improve the thermal stability of the membrane. Finally, the degradation temperature seems strongly dependent on the cation interaction with ether oxide group.

IV.3. Influence of the length of the side chain, IEC and water

In the second part of the study, the influence of the length of the side chain, the ion exchange capacity and water on the interaction ionomer-cation was studied.

Negligible differences in the $T_{\text{onset } 64}$ were detected for LSC samples which suggest no influence of the length of the side chain on the first step of thermal degradation. Nevertheless, differences were observed at low temperature. Figure 10 plots the $T_{\text{onset DMA}}$ for SSC and LSC samples. For the monovalent ions, the behaviour of LSC membranes regard to the $T_{\text{onset DMA}}$ is different to that of SSC samples. Since the $T_{\text{onset DMA}}$ related to these cations was attributed to the glass transition T_g of the polymer, this behaviour could be explained by the difference in the glass transition of the H^+ form of these membranes. The SSC type samples have higher T_g than the LSC samples. However, the multivalent cations which $T_{\text{onset DMA}}$ is related to the thermal degradation of the polymer exhibit the same behaviour for either LSC or SSC samples except for Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ba^{2+} . The reason for this particular behaviour is not yet understood.

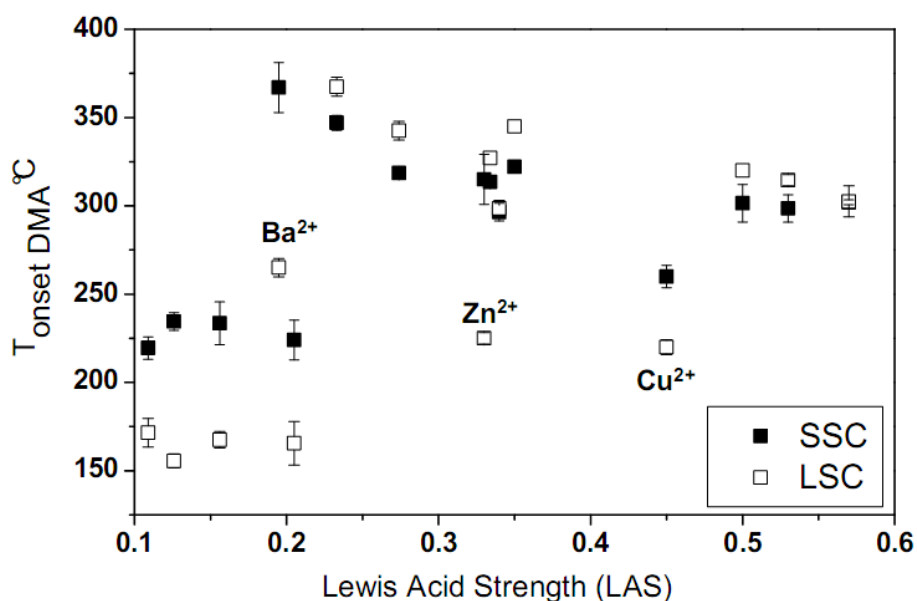


Figure 10: $T_{\text{onset DMA}}$ of SSC membranes compared to LSC ones as function of LAS

As for microstructural changes induced by the cations investigated using infrared spectroscopy, the location values of $\nu_{SO_3^-}$ symmetric wavenumber for dry LSC samples show small differences compared to SSC samples, a shift up to 2 cm^{-1} larger than that of multivalent cations. This result is not surprising considering the local microstructural differences between the two ionomers. Similar to SSC, a shift in ν_{COC} frequency location of the LSC samples was

observed as function of the LAS. The frequency values in LSC type samples was difficult to extract especially for cations that shift the ν_{COC} to high wavenumbers such as Ca^{2+} , Li^+ due to the overlapping of ν_{COC} symmetrical band with the stretching vibration of the CF located at 980 cm^{-1} (Annexe 1-VI). The decomposition of the overlapped bands with Gaussian functions showed a systematic shift of the ν_{COC} of about 3 cm^{-1} related to the differences in the structure of the two ionomers (Figure 11).

Finally negligible effects of the ion exchange capacity on the thermal and microstructural properties of LSC and SSC cation-exchanged membranes.

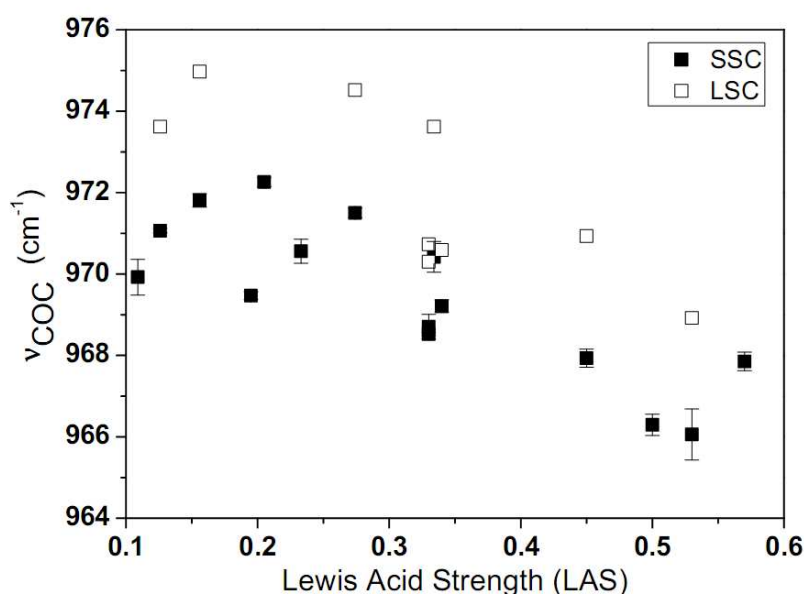


Figure 11: Difference in the location of ν_{COC} between LSC and SSC samples due to structure

In addition to structural changes revealed by FTIR, DMA and ATG/MS, the presence of cations inside the membrane induces modifications in water content directly related to the usage properties. The changes in water hydration were investigated qualitatively by monitoring the influence of cations on the stretching vibration (ν_{OH}) in the $3800\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ range and the bending vibration of water band (δ_{OH}) observed at about 1640 cm^{-1} within cation-exchanged membranes at two hydration states. At low hydration level, the fraction of free water detected at 3700 cm^{-1} range was found to be larger for cation LAS close to 0.3 which confirms the results of Quezado *et al.*[27]. However, at high hydration state, the $A_s(\text{OH})$ stretching area increases with increasing LAS for both type samples which suggest high amount of water trapped inside the membrane with high multivalent LAS cations such as Fe^{3+} and Al^{3+} . The $A_\delta(\text{OH})$ bending area follows the same evolution. Interestingly, a

discontinuous increase in both $A_s(\text{OH})$ and $A_\delta(\text{OH})$ was observed similar to that of $\nu_{\text{SO}_3^-}$ and ν_{COC} for cation with $\text{LAS} < 0.3$ at dry state. Moreover, the overall tendency is consistent with quantitative data extracted from Suresh and coworkers' measurements [37-39] of water content at 27°C for cation exchanged membranes and plotted as function of LAS in Figure 12. In order to explain this behaviour, we compared the interaction of cations within cation-exchanged membranes to that of liquid water considering that at high hydration level the cations will be surrounded mostly by water molecules. In his bond valence model, I.D Brown [32] distinguished two families of cations depending on their reactions with liquid water. The first one is referred as "structure breaking" or hydrophobic cations such as Cs^+ who cannot form bonds strong enough to satisfy the Lewis Basic Strength (LBS) of water molecule. The result is that water molecule in contact with Cs^+ form weaker hydrogen bonds than those in the bulk. The Cs^+ ion therefore disrupts the organized structure of water molecules. By contrast, strong cations bind water molecules and create a strongly ordered structure in the adjacent water which can extend from the first to the second coordination sphere as the Lewis Acid strength of the cations increases. These cations are referred as "structure making" or hydrophilic cations such as Ca^{2+} , Fe^{3+} .

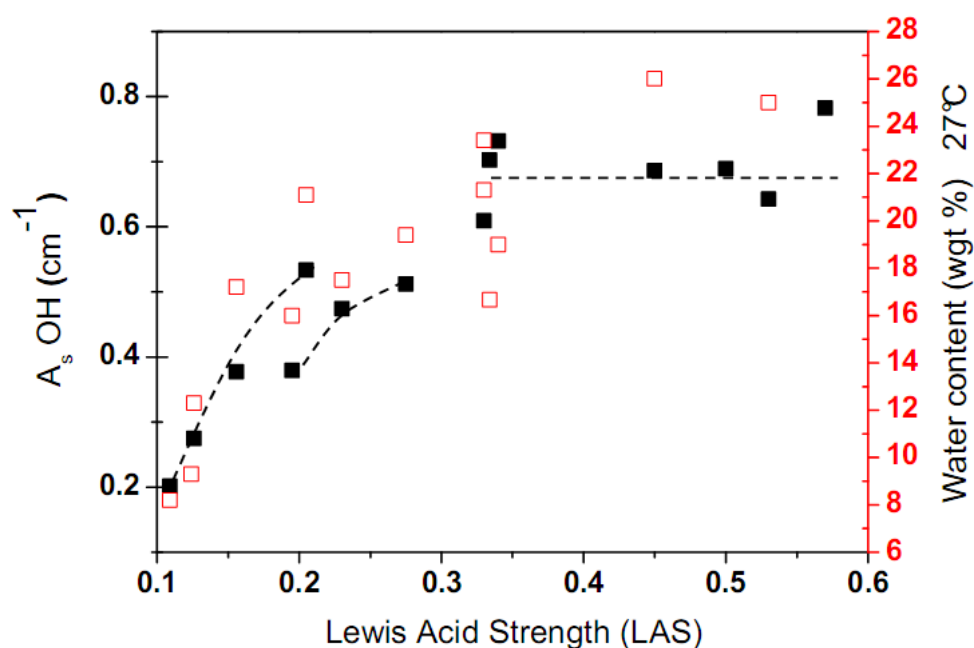


Figure 12: Increase in the water content and in $A_s(\text{OH})$ stretching band with increasing LAS at wet state. Lines were added to guide the eye

Cations' interaction with the side chains was also investigated at high hydration level. For the ether oxide group (Figure 9), two different behaviours were found depending on the Lewis Acid Strength. For $LAS < 0.3$, the peak position of ν_{COC} is slightly affected in the presence of water which suggests weak influence of water on the interaction cation-ether oxide. On the other hand, the presence of water affects strongly the ether oxide bond for $LAS > 0.3$. A shift of the symmetrical stretch of ν_{COC} toward higher wavenumbers was observed whose frequency value around ($\sim 970\text{ cm}^{-1}$) was constant regardless of the nature of counter ion. In this case, the interaction of water with the ionomer side chain is favoured.

At high hydration state, the $\nu_{SO_3^-}$ is centred at the same frequency (about 1056 cm^{-1}) for cation with $LAS > 0.3$ regardless to the nature of counter ion (Figure 7). This suggests that for high-water contents, the sulfonate anion mainly interacts with water molecule than with any cation. For $LAS < 0.3$, a slight shift toward higher wavenumbers (1058 cm^{-1}) was observed indicating a residual effect of the cation. This is mostly due to their hydrophobic properties. Cs^+ cation clearly illustrates this statement; due to its high hydrophobic properties, the shift of the $\nu_{SO_3^-}$ remains centred at 1054 cm^{-1} regardless of the hydration state.

V. Conclusion

The thermal properties of LSC and SSC type membranes were investigated in the presence of a large series of cations. In addition cation-ionomer interactions were studied using infrared spectroscopy in order to understand the effect of these cations on the membrane thermal behaviour. Two modes of effects were found regarding the Lewis Acid Strength of cations. For $LAS > 0.3$, negligible effects of cations were found on the sulfonate group. In contrast, this group of cations strongly interacts with the ether oxide group which weakens the chemical bond C-O-C. A cross-linking could happen via the ether oxide for the multivalent cations which consequently favours the thermal degradation of the polymer. On the other hand, cations with $LAS < 0.3$ interact with both the sulfonate and the ether oxide groups and tend to stiffen the following two bonds. Such interaction may lead to a reticulation in the case of multivalent cations. The overall mechanism tends to improve the thermal stability of the membrane. Finally, the degradation temperature seems mainly controlled by cation-ether oxide interaction. These conclusions are summarized in Figure 13.

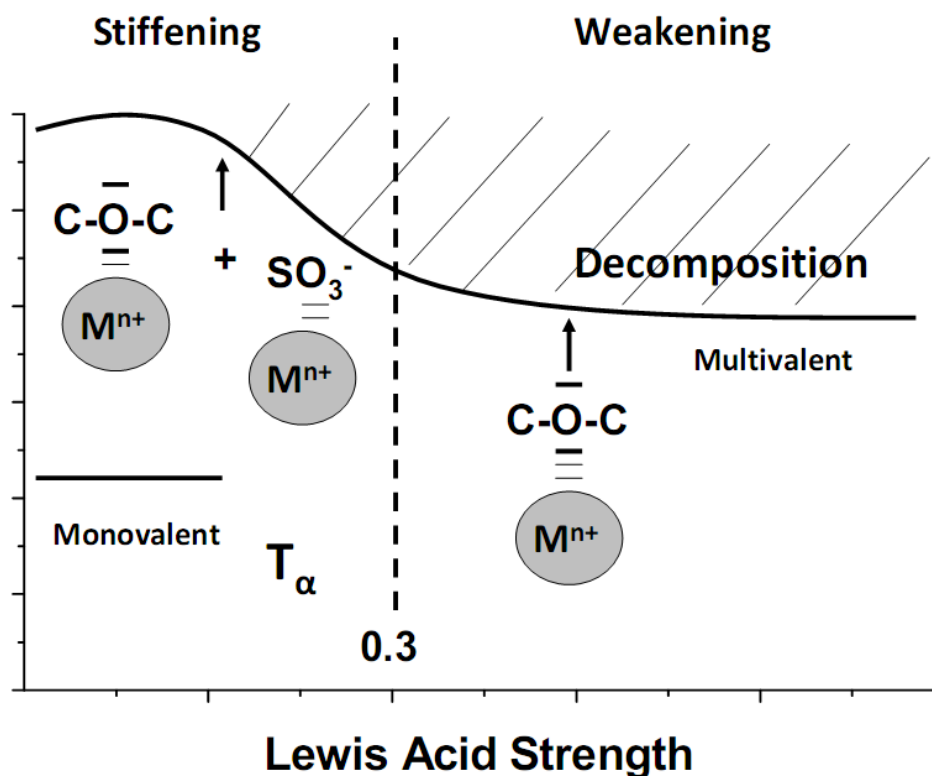


Figure 13 : Cation-ionomer interaction and its influence on thermal properties for two distinguished groups of cations

VI. References

1. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
2. Makkus, R.C., et al., *Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1-2): p. 274-282.
3. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(11): p. 1543-1549.
4. Cho, E.A., et al., *Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2005. **142**(1-2): p. 177-183.
5. Collier, A., et al., *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1838-1854.
6. Grot, S.G., W.; Nguyen, H.; Pinto, J., *In Fuel Cell Operation Using Components Manufactured with Recycled End-of-life Membrane Electrode Assemblies*. Fuel Cell Seminar: Palm Springs, CA,, 2005.

7. Okada, T., et al., *Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H⁺ and Alkali Metal Cations*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106** (6): p. 1267-1273.
8. Okada, T., et al., *Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes*. Electrochimica Acta, 1998. **43**(24): p. 3741-3747.
9. Okada, T., et al., *The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(17): p. 3315-3322.
10. Halseid, R., P.J.S. Vie, and R. Tunold, *Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(3): p. A381-A388.
11. Wang, H. and J.A. Turner, *The influence of metal ions on the conductivity of Nafion 112 in polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 576-580.
12. Kelly, M.J., et al., *Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 249-252.
13. Hongsirikarn, K., et al., *Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(21): p. 7213-7220.
14. Halseid, R., P.J.S. Vie, and R. Tunold, *Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. **154**(2): p. 343-350.
15. Kienitz, B., et al., *Determining the Mechanisms of Cationic Contamination on PEMFCs using a Strip Cell Configuration*. ECS Transactions, 2008. **16**(2): p. 1069-1078.
16. Mikkola, M.S., et al., *The Effect of NaCl in the Cathode Air Stream on PEMFC Performance*. Fuel Cells, 2007. **7**(2): p. 153-158.
17. Iojoiu, C., et al., *Membrane and Active Layer Degradation Following PEMFC Steady-State Operation*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(11): p. B1115-B1120.
18. Page, K.A., K.M. Cable, and R.B. Moore, *Molecular Origins of the Thermal Transitions and Dynamic Mechanical Relaxations in Perfluorosulfonate Ionomers*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6472-6484.
19. Iwai, Y. and T. Yamanishi, *Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(4): p. 679-687.
20. de Almeida, S. and Y. Kawano, *Thermal Behavior of Nafion Membranes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **58**(3): p. 569-577.

21. Wilkie, C.A., J.R. Thomsen, and M.L. Mittleman, *Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(4): p. 901-909.
22. Feldheim, D.L., D.R. Lawson, and C.R. Martin, *Influence of the sulfonate counteraction on the thermal stability of nafion perfluorosulfonate membranes*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993. **31**(8): p. 953-957.
23. Lage, L., P. Delgado, and Y. Kawano, *Thermal stability and decomposition of nafion® membranes with different cations*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **75**(2): p. 521-530.
24. Grava, W., T. Okada, and Y. Kawano, *Thermal characterization of Flemion® membranes substituted by alkali metal cations*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **89**(1): p. 163-168.
25. Gomes Lage, L., P. Gomes Delgado, and Y. Kawano, *Vibrational and thermal characterization of Nafion® membranes substituted by alkaline earth cations*. European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1309-1316.
26. Sun, L. and J.S. Thrasher, *Studies of the thermal behavior of Nafion® membranes treated with aluminum(III)*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **89**(1): p. 43-49.
27. Quezado, S., J. Kwak, and M. Falk, *An infrared study of water-ion interactions in perfluorosulfonate (Nafion) membranes*. Can J Chem 1984. **62**: p. 958-966.
28. Lowry, S.R. and K.A. Mauritz, *An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(14): p. 4665-4667.
29. Cable, K.M., K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.
30. Heitner-Wirguin, C., *Infra-red spectra of perfluorinated cation-exchanged membranes*. Polymer, 1979. **20**(3): p. 371-374.
31. Bas, C., et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(14): p. 1381-1392.
32. Brown, I.D., *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry, the bond valence model*. IUCr Monographs on Crystallography. 12, 2002.
33. Grot, W., *Experimental Methods, in Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 167-189.
34. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, *Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1498-1504.

35. Manning, J. and R. Frech, *The structure of associated ionic species in poly(propylene oxide)-alkali metal trifluoromethanesulphonate complexes*. Polymer, 1992. **33**(16): p. 3487-3494.
36. Chen, C., et al., *XPS investigation of Nafion® membrane degradation*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(2): p. 288-295.
37. Suresh, G., A.K. Pandey, and A. Goswami, *Self-diffusion coefficients of water in Nafion-117 membrane with multivalent counterions*. Journal of Membrane Science, 2006. **284**(1-2): p. 193-197.
38. Suresh, G., A.K. Pandey, and A. Goswami, *Permeability of water in poly(perfluorosulfonic) acid membrane with different counterions*. Journal of Membrane Science, 2007. **295**(1-2): p. 21-27.
39. Suresh, G., et al., *Isotopic and Ion-Exchange Kinetics in the Nafion-117 Membrane*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4104-4110.

**-Chapitre V-
Identification des
contaminants dans PFSA**

Identification of cationic contaminants at different levels in PFSA

L'étude précédente nous a permis d'évaluer les modifications des propriétés thermiques et microstructurales des membranes échangeuses d'ions. Deux comportements thermiques distincts sont élucidés et dépendent fortement de l'acidité de Lewis du cation. Ces changements thermiques observés sont corrélés à deux modes d'interactions cation-ionomère révélés par la spectroscopie infrarouge.

La suite de ce travail consiste à étudier l'influence du niveau de pollution sur différents paramètres thermiques et structuraux, afin de pouvoir comparer la sensibilité des différentes techniques à la détection des contaminants et de révéler également les paramètres pertinents pour estimer ce niveau de pollution.

Identification of cationic contaminants at different levels in PFSA

E. MOUKHEIBER, C. BAS, N.D. ALBEROLA L, L. FLANDIN

**LEPMI, UMR 5279, CNRS - Grenoble INP- Université de Savoie - Université J.
Fourier
LMOPS - Bât. IUT
Campus de Savoie Technolac,
F - 73376 Le Bourget du Lac Cédex**

I. Abstract:

The effect of controlled ionic exchange of perfluorinated Short Side Chain ionomer on the thermal behaviour was studied. K^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+} exchanged membranes were prepared by varying the ratio between positive charges resulting from the contaminants to the negative charge originating from the sulfonate groups. A modification in the thermal behaviour was evidenced for close thresholds as function of the ratio for the three studied cations. These results were correlated to microstructural changes, especially to the polar groups as revealed by FT-IR spectroscopy. For example, a stepwise behaviour of the symmetrical stretching band of the ether group (ν_{COC}) at 969 cm^{-1} appeared to be correlated to the evolution of $T_{onset\text{ DMA}}$. Moreover, the comparison between all parameters in terms of sensitiveness to cationic contamination indicated that the symmetric stretching vibration of the sulfonate group $\nu_{SO_3^-}$ and the bending vibration of hydronium ion $\delta_{H_3O^+}$ were found more sensitive to the level of contamination. In addition, an estimation of the amount of contaminants and their identification was made possible through some particular IR bands such as $\delta_{H_3O^+}$ and ν_{COC} . Finally, the FTIR spectroscopy appeared to be the most relevant technique for identification of cations and the level of contamination.

Keywords: ionomer, thermal properties, polyelectrolytes, microstructure, FT-IR,

II. Introduction

When cationic impurities are present in the polymer electrolyte membrane, the performance of the PEMFC can be significantly reduced. These contaminants can enter the membrane from other fuel cell components, feed streams or from the external environment [1-9]. Impurity cations decrease the ionic conductivity of the membrane and alter the water management in the membrane. Data from the literature reveal that larger cations reduce the amount of water in the membrane and carry more water per molecule due to electro-osmotic drag [10-13]. Membranes contaminated with these cations may undergo a drop by over 50% in their water content [14, 15]. The decrease in membrane water content is especially problematic considering its relationship to proton conductivity. The conductivity of protons in polymer electrolytes is indeed much greater than any other cations with a ratio of at least four [16-19]. In addition, the mobility of H^+ in the presence of foreign cations varies with the nature of cations that coexists in the membrane. In the presence of Fe^{3+} , the mobility of H^+ decreases sharply (retardation mode), but the same mobility of H^+ increases almost linearly with the amount of Cu^{2+} , indicating that the latter can enhance the mobility of H^+ inside the membrane (acceleration mode) [17]. The loss of conductivity was also found dependent on the level of contamination with detrimental effects on exposure to high concentration of ions [16, 20].

Moreover the cations or the anions counter part may also hinder the ability of the platinum catalyst in the cathode electrode layer to catalyze the oxygen reduction reaction [21, 22].

The thermal properties of the membranes are also affected by the presence of these contaminants. Cationic impurities induce a shift towards higher temperatures of the α -relaxation related to glass transition that seemed dependent on cations' valence (chapter IV). At high temperature, the thermal stability affected by the incorporation of cationic contaminant either alkaline [23-28], alkaline earth metal [26, 28], aluminium [28, 29], or alkyl ammonium cations [24, 28] seem mainly controlled by the Lewis Acid Strength (LAS) of the cations (chapter IV) [8]. Furthermore, contaminants induce microstructural changes within the membrane investigated by infrared spectroscopy which are evidenced by the shift of the symmetrical stretching band of the sulfonate group ($\nu_{SO_3^-}$) and the ether bond (ν_{COC}) infrared bands to high or low wavenumbers depending on the nature of the counterion (chapter IV) [8, 11, 30].

This short literature review shows that drastic effects on the membrane can occur upon cationic contamination. These effects were quantified in this study by contaminating the

membranes to known amounts of ions and then assessing the changes in their properties and microstructural changes as a function of level of contamination. The main purpose of this communication is to reveal relevant parameters as possible markers for the identification of contaminants in PFSA membrane and the estimation of the level of contamination.

III. Experimental

III.1. Materials and sample preparation

Aquivion[®] E87 membrane used in this study was provided by Solvay Solexis S.A. The membrane's thickness in the acid form is 30µm and the nominal equivalent weight value is $EW = 895 \text{ g.equiv}^{-1}$. Prior to measurement, the membrane was pretreated in an aqueous 10 wt.-% in HNO_3 solution for at least 3 hours at 80°C followed by a treatment for 1h in demineralised water at 80°C. The unsaturated membranes were cut into $3 \times 1 \text{ cm}^2$ and soaked and stirred in a series of K^+ , Ca^{2+} , and Fe^{3+} solutions for at least 72h at room temperature (Table 1-3). The solutions were prepared from KCl , CaCl_2 and FeCl_3 reagent grade powders using Ultra High Quality (UHQ) water. Before analysis, membranes were washed in UHQ water and superficially dried with filter paper.

Table 1: A series of K^+ , Fe^{3+} solutions with different concentrations and ratios $R_{+/-}$.

M^{n+} Solutions												
Ratio ($R_{+/-}$)	10	3.3	1.8	1	0.66	0.33	0.18	0.1	0.06	0.03	0.018	0.01
V (mL)	100	100	100	100	50	50	50	50	25	25	25	25
$[\text{K}^+]$ ppm	1000	700	400	220	280	160	80	44	56	28	16	9
$[\text{Fe}^{3+}]$ ppm	1000	240	120	70	96	48	28	14	19	10	6	3

Table 2: A series of Ca^{2+} solutions with different concentrations and ratio $R_{+/-}$.

V=100 (mL)														
Ratio ($R_{+/-}$)	10	3.3	1.8	1	0.66	0.33	0.25	0.18	0.14	0.1	0.06	0.03	0.018	0.01
[Ca^{2+}] ppm	1000	370	200	100	70	35	27	20	15	10	7	3	2	1

Table 3: A series of Ca^{2+} solutions with different concentrations at ratio $R_{+/-}=0.5$

Ratio ($R_{+/-}$)	0.5			
[Ca^{2+}] ppm	10	20	45	100
V (mL)	550	275	120	50

III.2. Membrane characterizations

Scanning electron microscope JEOL JSM 6400 equipped with an energy-dispersive X-ray (EDX) spectrometer was used to confirm the cation exchange. A simultaneous thermal analyser, Netzsch, TG 209 F1 Iris, coupled to a quadruple mass spectrometer, Netzsch, MS 403 Aëlos II, was used for the TGA-MS analysis. The experiments were performed under helium atmosphere at a heating rate of 10°C/min, from 30°C to 800°C. In this paper, the m/z 64 fragment was detected and studied as a function of the temperature.

Dynamic mechanical experiments were carried out with a Polymer Laboratories MKII analyser, on samples of size 10 x 8 x 0.030 mm³. The torque applied to the four clamping screws was 20 cN.m. For DMA experiments above room temperature, membrane samples were dried for 1h under nitrogen gas flow and then analysed under nitrogen gas flow in the tensile mode. After a preloaded force of 0.25N, sinusoidal amplitude of 16µm is applied for 1 Hz during a heating of 1°C/min. The storage modulus (E') and the loss factor $\tan \delta$ ($=E''/E'$) were recorded as a function of temperature. From this E' vs. temperature, T_{onset} DMA can be determined by the straight line intersection described in chapter II.

FT-IR transmission spectra were performed with a FT-IR spectrometer, Perkin-Elmer, Paragon 1000. The membranes were self-supported on a sample holder and the data in 600-4000 cm⁻¹ frequency range were collected under nitrogen gas flow. The so-called dry

samples were heated at 70°C for at least 30 min in a dry atmosphere prior to measurements. From the FTIR spectra, ion related absorption bands were studied. Different parameters were extracted such as the symmetric stretching vibrations of the sulfonate group $\nu_{\text{SO}_3^-}$ and the ether oxide ν_{COC} , the relative peak intensity of the bending vibration of the counter ion, $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ (chapter II).

IV. Results and discussion

IV.1. Thermal behaviour of cation-exchanged membranes with increasing the level of contamination

K^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+} exchanged membranes were prepared by soaking the acid membranes in cation solutions. According to literature, the contamination level can be quantified using different parameters: the concentration of the solution [16, 18], the number of cation per sulfonate group (R_{cation}) or the ratio of positive charge resulting from the contaminants to the negative charge originating from the sulfonate groups ($R_{+/-}$) [31]. A series of Ca^{2+} contaminated membranes were characterized by DMA experiments (Figure 1). A gradual temperature increase in both the modulus drop and $\tan \delta$ maximum was observed with increasing the concentration, the ratio R_{cation} and $R_{+/-}$.

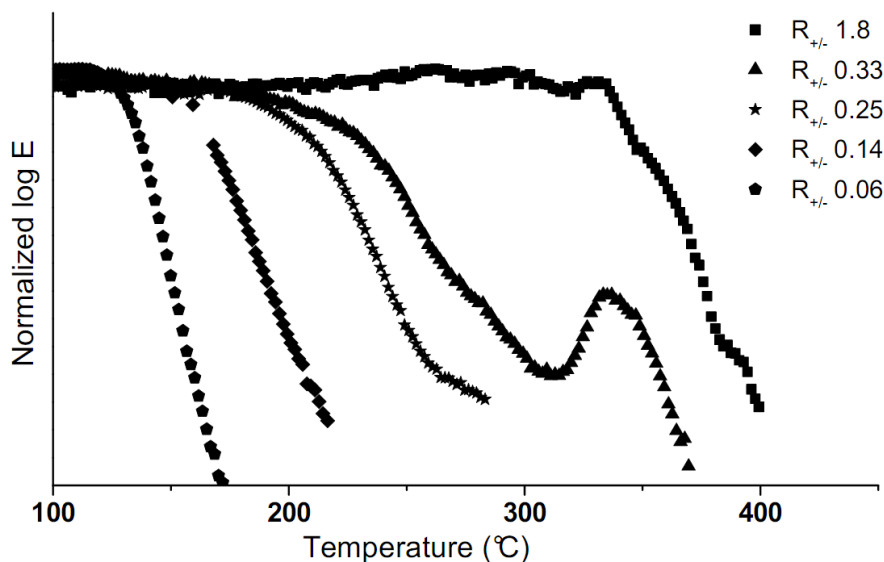


Figure 1: Storage modulus results for Ca^{2+} exchanged membrane at different levels of contamination

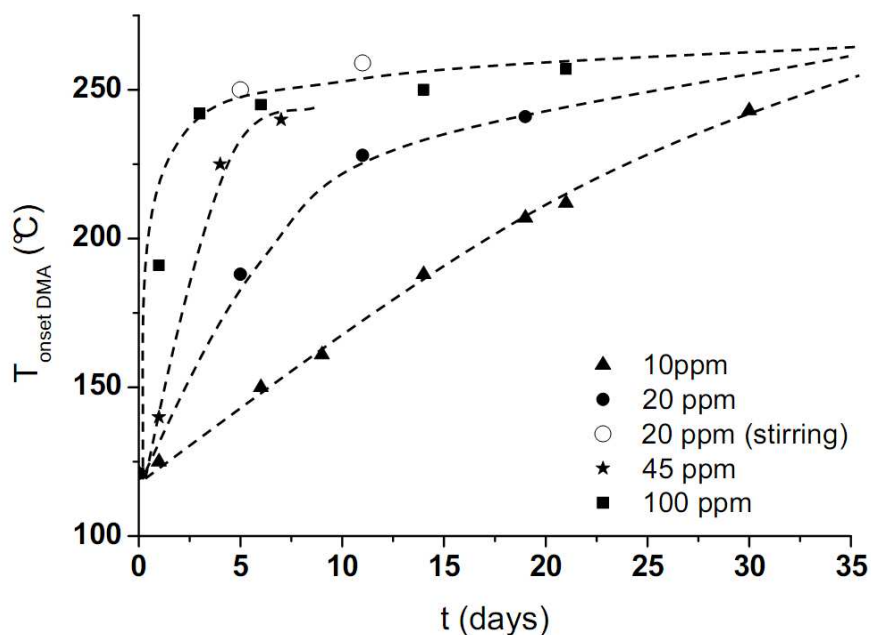


Figure 2: Effect of Ca^{2+} concentration and contact time on $T_{\text{onset DMA}}$ at $R_{+/-}$ 0.5. The lines were added to guide the eye.

To determine the most important parameter, another series of Ca^{2+} -exchanged membranes at a given ratio $R_{+/-} = 0.5$ and therefore $R_{\text{cation}} = 0.25$ were characterized by the beginning of the modulus drop defined as $T_{\text{onset DMA}}$ for the different concentrations in the media and contact time. Figure 2 indicates that at alternated manual stirring (~ 2 times/ day) and with increasing the concentration of Ca^{2+} , the slope of the $T_{\text{onset DMA}}$ shift increases over time. This is indirectly linked to an increase in the diffusion rate of cations inside the membrane. In addition, for a given ratio and concentration, the contamination technique strongly alters the ion exchange kinetic. With continuous stirring, $T_{\text{onset DMA}}$ plateau value was obtained rapidly, as compared to the slow kinetic resulting from alternated stirring. Because the stabilized value was the same in both experimental conditions, the shift in the $T_{\text{onset DMA}}$ was assumed to be primarily dependent on the number of cations actually replacing the sulfonate group regardless of the concentration of ions in the media and contact time, in disagreement with literature [16, 20]. In contrast, the kinetic parameter was assumed to be related to concentration exposure and contact time.

Figure 3 displays the increase in the beginning of the modulus drop defined as $T_{\text{onset DMA}}$ with increasing the level of contamination R_{cation} for the series of K^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+} contaminated membranes. A large alteration in thermal behaviour was evidenced for a defined threshold depending on the nature of the counterions. $T_{\text{onset DMA}}$ increases in the following order of exchanged cations $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Fe}^{3+}$. At high R_{cation} , the temperature reached in the

case of Ca^{2+} and Fe^{3+} is close to the decomposition temperature measured by TGA while the $T_{\text{onset DMA}}$ for K^+ exchanged membranes originates from α relaxation process in agreement with previous results on saturated contamination (chapter IV).

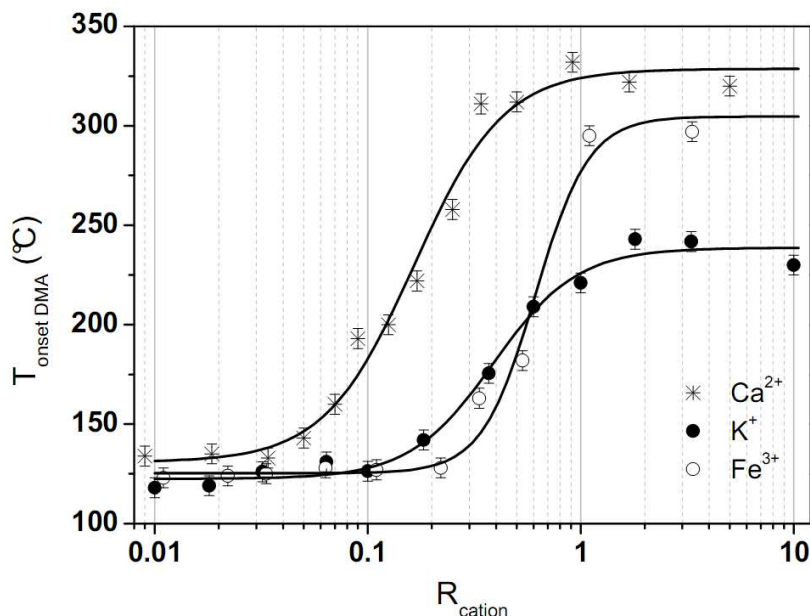


Figure 3. $T_{\text{onset DMA}}$ as function of R_{cation} with defined threshold depending on the counterions (continuous line: best behaviour adjustment to Boltzmann sigmoid)

It is interesting to note that the thermal behaviour of the membrane was affected for low ratio of Ca^{2+} while it is not affected by Fe^{3+} and K^+ until R_{cation} reaches 0.1. One explanation for this particular behaviour may be found in previous paper (chapter IV). Indeed, the Ca^{2+} strongly interacts with the sulfonate group SO_3^- in contrast to K^+ and Fe^{3+} cation due to its Lewis Acid Strength (LAS) value close to the Lewis Base strength (LBS) of the sulfonate group. Nevertheless, this explanation does not agree with previous results performed on LSC membranes. Figure 4 shows the $T_{\text{onset DMA}}$ as function of R_{cation} for a series of Ca^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} exchanged LSC membrane from the work of C. Rannou performed in our lab [32]. The Ni^{2+} and Zn^{2+} contaminated membranes exhibited identical threshold (~ 0.2) whereas the Ca^{2+} membranes exhibited a sensitivity of around ~ 0.14 toward cationic contamination. The difference in the threshold for Ca^{2+} is however too low, considering the strong interaction of calcium with the sulfonate group compared to Ni^{2+} and Zn^{2+} , and thus could not be related to the cation LAS. Therefore, the R_{cation} was not considered as a relevant contamination parameter which controls the thermal properties of cation-exchanged membranes.

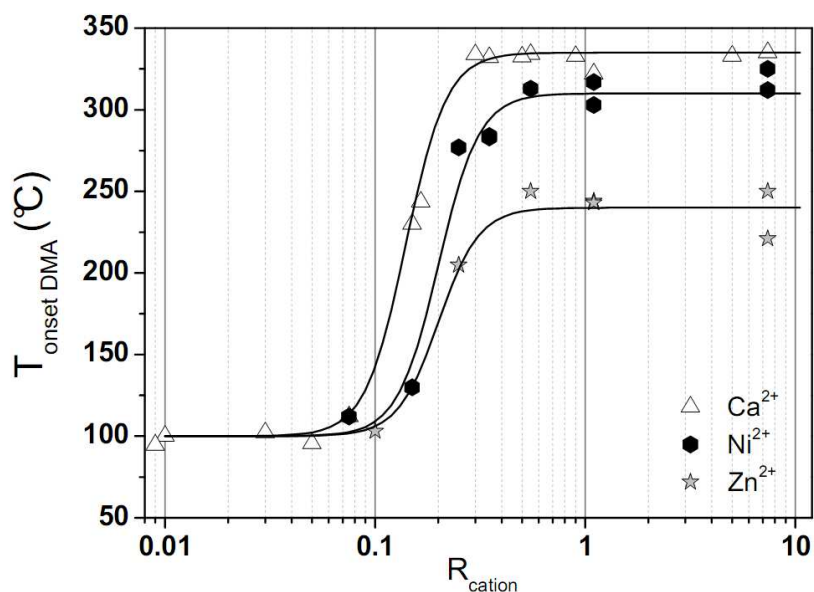


Figure 4: $T_{onset\ DMA}$ as function of R_{cation} for a series of Ca^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} exchanged LSC membranes.

In attempt to explain the different trends observed before, it was decided to describe the cationic contamination level through the $R_{+/-}$ as previously used [31] (Figure 5).

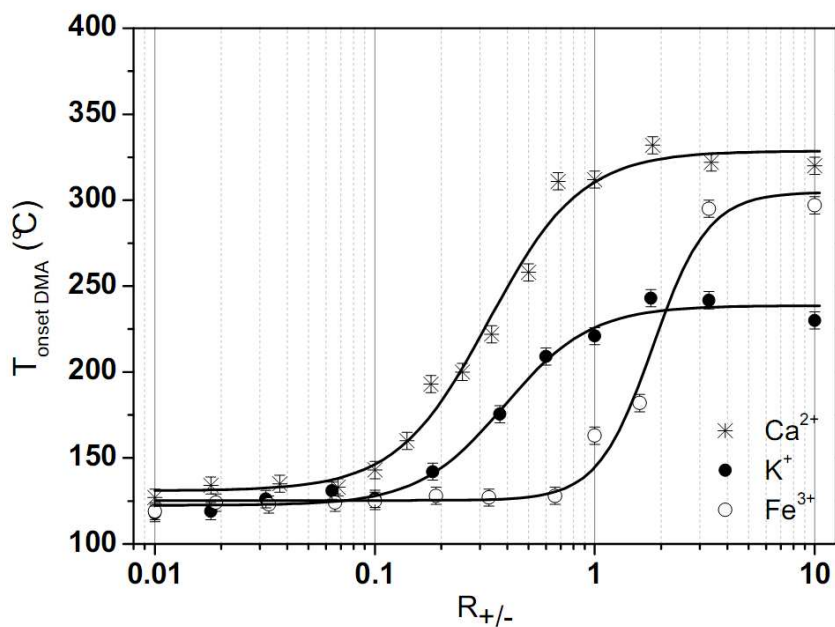


Figure 5: $T_{onset\ DMA}$ as function as $R_{+/-}$ with defined threshold depending on the counterions (dashed line: best behaviour adjustment to Boltzmann sigmoid)

Based on the following parameter, the $T_{\text{onset DMA}}$ curve of Fe^{3+} contaminated membranes increases more sharply than the Ca^{2+} and K^+ ones at high $R_{+/-}$. It displays also an unaffected behaviour until $R_{+/-}$ is equal to 1. In contrast, for Ca^{2+} and K^+ contaminated membranes, the $T_{\text{onset DMA}}$ was altered for a $R_{+/-}$ of 0.1 and remained constant above 1. Moreover, the dependence of other thermal parameter showed similar trends as function of $R_{+/-}$ and will be discussed hereafter.

The decomposition of PFSA membranes exhibits three steps according to literature [33, 34]. The presence of contaminants induces changes in both TGA and MS signals as already shown in previous work (Chapter IV). In this paper, we focused on the first step of decomposition which involves the formation of SO_2 ($m/z = 64$) because of its sensitivity to the presence of cations. The formation of the following fragment generally occurs in two steps. The first step occurs in the range of 210° and 375°C with a maximum peak $T_{1\text{max}}$ at $\sim 330^\circ\text{C}$. It corresponds to $62 \pm 1\%$ of SO_2 fragments formed which were determined from the relative area of the first peak $T_{1\text{max}}$ referred as η (Chapter III). On the other hand, the second step occurs between 375°C and 500°C with a maximum peak $T_{2\text{max}}$ around 425°C . Figure 6 displays the curve profile of m/z 64 fragment with increasing level of contamination $R_{+/-}$ for a series of Ca^{2+} exchanged membranes. The $T_{1\text{max}}$ was found constant regardless of the contamination level. In addition the $T_{\text{onset } 64}$ varies slightly at low $R_{+/-}$ and the shift only become evident at saturation conditions. Therefore these two parameters mentioned in previous paper are not representative of the thermal behaviour observed in the present case. On the other hand, a gradual decrease in η was observed with increasing $R_{+/-}$ and therefore was considered as a relevant parameter.

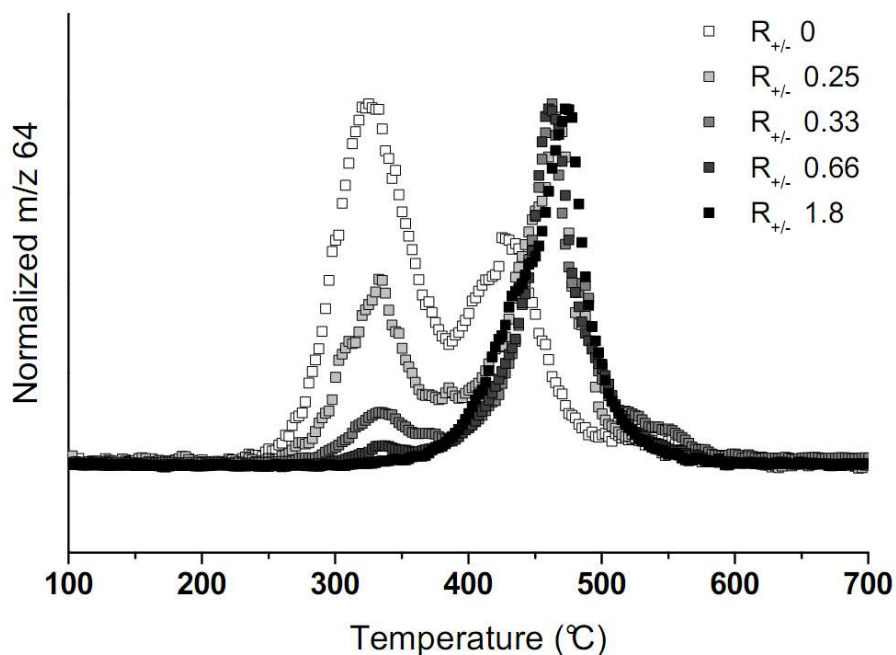


Figure 6: Changes in m/z 64 fragment with increasing the level of contamination for Ca^{2+} exchanged membranes

Figure 7 shows the plot of η in the temperature range 210-375°C as function of $R_{+/-}$ for a series of Ca^{2+} , K^+ and Fe^{3+} exchanged membranes. η decreases in the following order of exchanged cations $\text{Ca}^{2+} \sim \text{K}^+ > \text{Fe}^{3+}$ with increasing the level of contamination. In addition a total disappearance of this band occurs at high $R_{+/-}$ for Ca^{2+} and K^+ compared to Fe^{3+} exchanged membranes. Similar to DMA results, no effect of Fe^{3+} cations on the thermal stability of the membrane was noticed until Fe^{3+} absorption reached $R_{+/-} 1$.

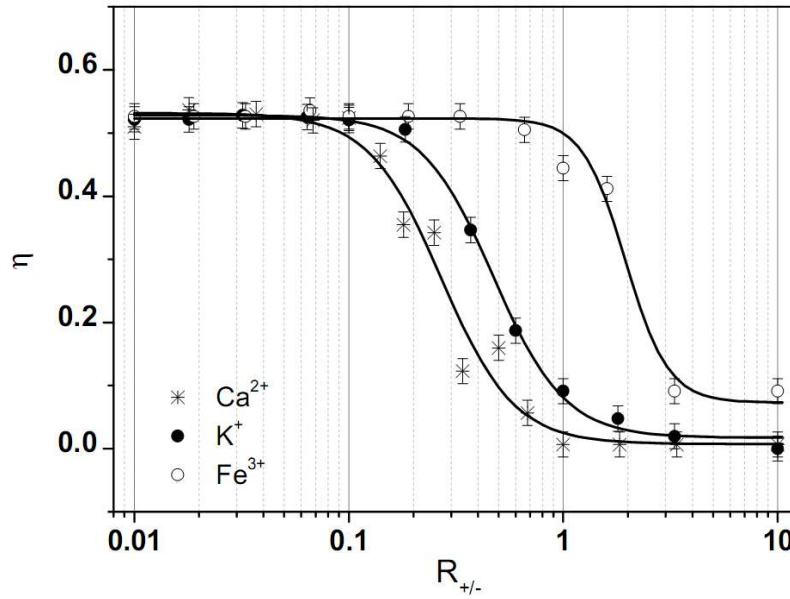


Figure 7: η as function $R_{+/-}$ for a series of Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} -exchanged membranes

Overall, the cationic contamination effect on thermal stability and the thermomechanical properties resembled a rather symmetrical S-shaped curve with a long scale on the X-axis. On the quantitative point of view, this behaviour could be well adjusted to a modified Boltzmann sigmoid Eq. (1).

$$Y = Y_0 + \frac{\Delta Y}{1 + \exp[(\log R_{\text{mean}} - \log R_{+/-}) / \log dR]} \quad (1)$$

Where Y represent the characteristic parameters under test ($T_{\text{onset DMA}}$ or relative area $T_{1\text{max}}$). Y_0 , ΔY , R_{mean} and dR are constants. On the physical point of view, the ΔY represents the amplitude of the transition while R_{mean} and dR depict its mean value and width, respectively. Based on these curve adjustments, η and $T_{\text{onset DMA}}$ display approximately the same sensitivity toward Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} impurities as R_{mean} is likely the same. Nevertheless, for Ca^{2+} and K^{+} -exchanged membranes, saturated network behaviour results for $R_{+/-}$ of 1 with both DMA and MS techniques. In term of ionic interactions, this means that two sulfonic anions shared likely one Ca^{2+} cation while one sulfonic anion shared one K^{+} cation. On the other hand, since the iron cation has a charge of 3, one would expect a threshold configuration of three or more sulfonate anions but the thermal properties threshold indicate a single coordination to the sulfonate group. The strange thermal behaviour of Fe^{3+} could be due to a weak diffusion rate

of the cation. However, this Fe^{3+} behaviour needed to be verified using other techniques such as infrared and EDX discussed hereafter.

Figure 8 shows the ratio of cations signal over sulfur one $[\text{M}^{n+}/\text{S}]$ obtained by EDX analysis for the series of Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} exchanged membranes as function of $R_{+/-}$. The absolute quantification from EDX measurements is not accurate due to different limitations as described in literature [35]. The relative amount of cations was found to significantly increase for $R_{+/-}$ higher than 0.1 for K^{+} and Ca^{2+} exchanged membranes. In addition, for both cations, the curve shape of $[\text{M}^{n+}/\text{S}]$ versus $R_{+/-}$ can be described through Eq (1) and closest threshold R_{mean} (~ 0.3) were extracted. On the other hand, the relative amount of Fe^{3+} in the membrane is close to the detection limit of EDX measurements for $R_{+/-}$ lower than 1. Above this value, the membrane is significantly contaminated by Fe^{3+} cation and correlated with the changes observed for thermal behaviour. Therefore EDX validates the statement mentioned before concerning the weak amount of Fe^{3+} exchanged by the membrane.

The lack of Fe^{3+} within the membrane was already mentioned by Kelly and co-workers [18] with a ratio of about 2 between the expected value and the estimated effective one. An estimation of the contamination level can be made in our case, assuming that the pH decrease upon the cationic exchange is only due to the proton release from the membrane to the solution. Thus, based on pH measurements of the solutions along the ionic exchange, the estimation of the amount of contaminants inside the membrane is reported in Table 3.

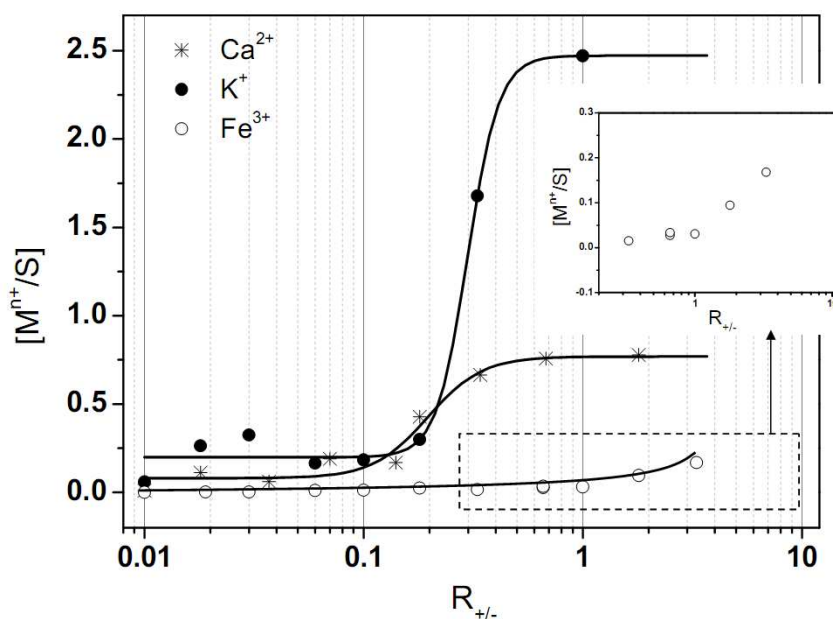


Figure 8: EDX measurements for a series of Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} exchanged membranes

Table 3: Estimation of the cationic level within the membrane based on pH change in the solution

$R_{+/-}$	K^+	Ca^{2+}	Fe^{3+}
0.1	0.2	0.2	0.04
0.33	0.6	0.5	0.09
0.75	1.0	1.0	0.07
1	0.9	1.0	0.24
1.6			0.34
3			0.7

For K^+ and Ca^{2+} cations, the estimation of the $R_{+/-}$ level is in agreement with the theoretical value and with the EDX analysis. On the other hand, for Fe^{3+} , the calculated pH gives low $R_{+/-}$ value compared to the expected one and in agreement with EDX measurements. Therefore, a linear relationship between the theoretical $R_{+/-}$ and the real $R_{+/-}$ estimated from the pH is found with a coefficient of 0.2 (Figure 9). Nevertheless, we cannot exclude an underestimation of the real amount of Fe^{3+} due to its acid character.

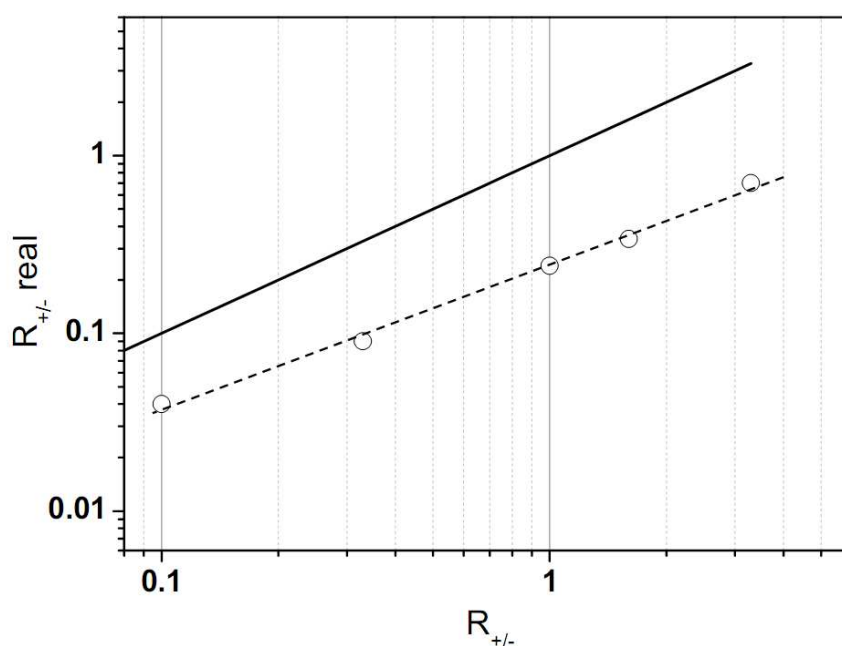


Figure 9: Linear relationship between the real $R_{+/-}$ estimated from the pH and the theoretical $R_{+/-}$ for Fe^{3+}

From the results shown before, it appears that K^+ and Ca^{2+} are completely absorbed by the membrane regardless of $R_{+/-}$ while for Fe^{3+} , fewer ions than expected were exchanged. One explanation can be found is the formation of $Fe(OH)_3$ species in the solution. Indeed, the pH of Fe^{3+} solutions was ranged from 3.2 to 3.6, higher than the pH of precipitation which is

close to 2.5-2.8. Therefore, the effective concentration of Fe^{3+} in the solution is not the expected one. Different observations agree on this hypothesis:

- Fe^{3+} is the only contaminant cation that is less absorbed by the membrane than expected compared to the series of K^+ , Li^+ , Co^{2+} , Ba^{2+} and Cr^{3+} exchanged membranes tested recently in our lab.
- The pH of Fe^{3+} solution is higher than the precipitation pH in contrast to other cations (even to Cr^{3+}).
- The membranes were allowed to exchange in Fe^{3+} solution with a pH close to 2, ie below the precipitation pH. DMA results effectively indicated an increase in the amount of Fe^{3+} inside the membrane as shown in Figure 10. In addition, the $T_{\text{onset DMA}}$ at pH = 2 for Fe^{3+} was in agreement with the values at estimated $R_{+/-}$ real.

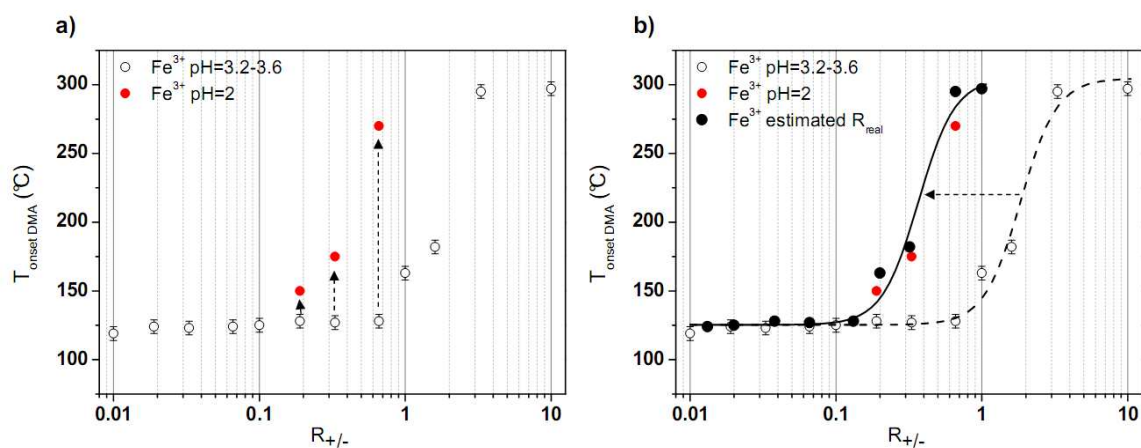


Figure 10: a) Increase in the ion exchange of Fe^{3+} at pH=2 as indirectly indicated by the shift in $T_{\text{onset DMA}}$ b) Concordance of $T_{\text{onset DMA}}$ at pH=2 for Fe^{3+} with the one at estimated $R_{+/-}$ real.

Therefore, the drastic changes in the thermal behaviour of cation-exchanged membranes are controlled by the real $R_{+/-}$ within the membrane. In particular, the plateau values at high theoretical $R_{+/-}$ are due to a constant value $R_{+/-}$ of 1 as validated by EDX and pH estimations. The Boltzmann sigmoid can be used to describe the change in the thermal parameter through the real cationic contamination level defined as calculated $R_{+/-}$. Based on this fitting, the relevant extracted parameter was the $R_{+/-}$ threshold defined as the point of intersection of both tangents line at the beginning of the inflection (Table 4).

Table 4: Boltzmann sigmoid extracted parameter $R_{threshold}$ (for Fe^{3+} , the theoretical and estimated one between brackets are given)

Cation	$T_{onset\ DMA}$	η	EDX	$I_{\delta(H_3O^+)}$	$\nu_{SO_3^-}$	ν_{COC}
K^+	0.14	0.16	0.16	0.10	0.12	0.2
Ca^{2+}	0.11	0.12	0.10	0.08	0.12	0.13
Fe^{3+}	0.9 (~0.18)	1.2 (~0.24)	0.8 (~0.16)	0.4 (0.08)	0.2 (0.04)	1.2 (0.24)

Even if the $R_{+/-}$ for Fe^{3+} in the membrane was not determined accurately, the microstructural change of cation-exchanged membrane was studied to understand the thermal behaviour by IR transmission spectroscopy.

IV.2. Microstructural changes of cation-exchanged membranes and relationship to thermal properties

Ion interactions within cation-exchanged membranes have been investigated through the analysis of the frequency shifts and absorptivity changes in ion-related infrared bands. According to literature, the location and width of the symmetrical stretching bands of the sulfonate group SO_3^- ($\sim 1057\text{ cm}^{-1}$) and the ether linkage COC ($\sim 969\text{ cm}^{-1}$) are sensitive to cations and were found to shift to high or low wavenumbers (chapter IV) [36, 37]. Moreover, changes in the absorption band of the stretching and the bending region of H_2O upon cationic contamination were also investigated in previous studies (chapter IV) [38, 39].

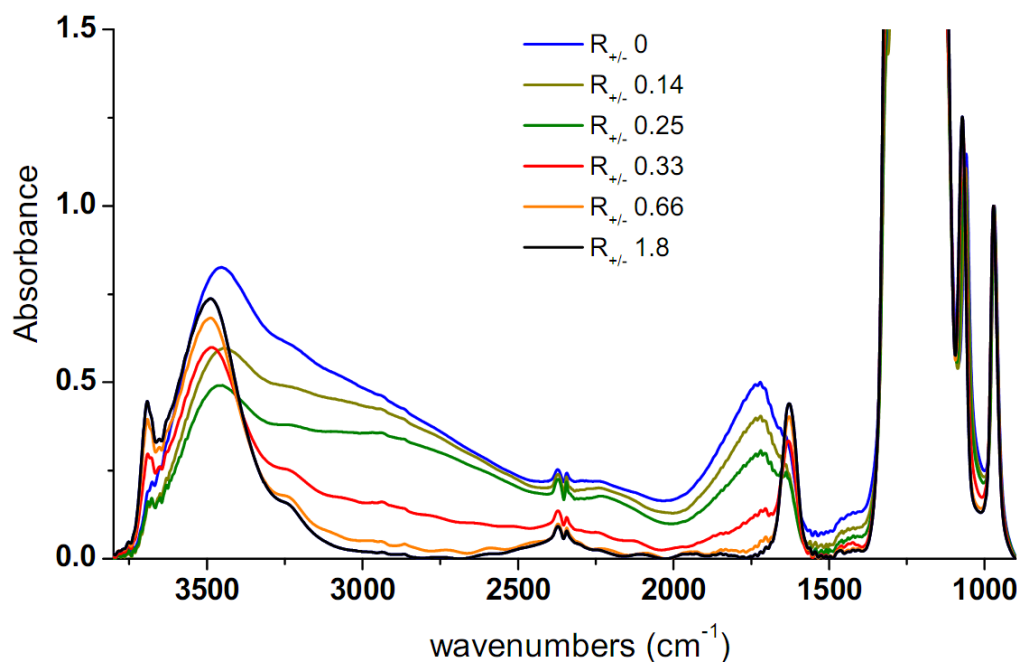


Figure 11: Ca^{2+} exchanged membranes IR spectra with different $R_{+/-}$.

Figure 11 displays the spectra at “dry state” of Ca^{2+} exchanged membranes at different level of contamination. A gradual decrease in the magnitude of both the OH stretching and bending vibrational bands was observed with increasing level of contamination. In the study, attention was focused on the OH bending region. This band is divided into two components centered at 1720 cm^{-1} and 1640 cm^{-1} and related to the bending of H_3O^+ ($\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$) counter ion and the bending of H_2O ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$) respectively (Annexe 1-I). A gradual decrease in the relative peak intensity of $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ was noticed with increasing $R_{+/-}$ and followed a symmetrical S-shaped curve (Figure 12,a). The same parameter was plotted as function of the real $R_{+/-}$ calculated for Fe^{3+} from pH measurements (Figure 12,b). It can be underlined that $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ versus $R_{+/-}$ real results in a master curve regardless of the cation nature. Moreover, A total disappearance of this peak for each cation occurs at $R_{+/-}$ real =1, which indicates that all hydronium ions were exchanged.

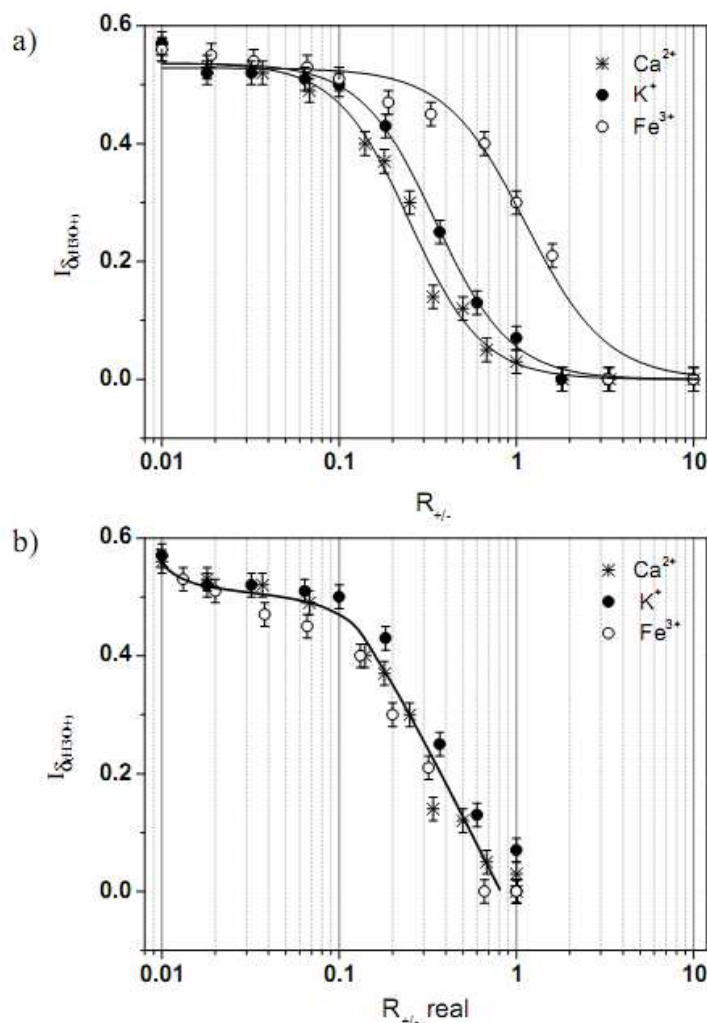


Figure 12: Relative peak intensity of H_3O^+ bending band of a series of Ca^{2+} , K^+ and Fe^{3+} exchanged membranes as function of a) $R_{+/-}$ b) $R_{+/-, real}$

The change in the water region is coupled to a gradual shift in the symmetrical stretching band frequency of the sulfonate group to high wavenumbers with increasing the level of contamination (Figure 14-a). This gradual shift was observed in the following order of exchanged cations $Fe^{3+} > Ca^{2+} \sim K^+$, according to the $R_{threshold}$. This classification does not quite reflect the different thermal behaviour observed previously. It is to note that the Ca^{2+} exchanged membrane displays the highest shift of $\nu_{SO_3^-}$ (1072 cm^{-1}) due to its high affinity with the sulfonate group ($LAS_{Ca^{2+}} \sim LBS_{SO_3^-}$), while Fe^{3+} cations displayed the lowest interaction (1060 cm^{-1}). K^+ is of intermediate nature interaction. The values are consistent to previous results on saturated exchanged membranes (Chapter IV).

Moreover, a gradual increase in the ν_{COC} frequency shift was observed for Ca^{2+} and K^+ exchanged membranes while a gradual decrease was noticed for Fe^{3+} exchanged

membranes in agreement with the previous changes on saturated exchanged membranes (Figure 14-b). The decrease in the CO stretching wavenumber is elucidated by an increase in the interaction of Fe^{3+} with the ether bond. Moreover a peculiar microstructural changes appeared at high ratio ($R_{+/-}$ 3.3 ie. $R_{+/-}$ real 0.66) for Fe^{3+} exchanged ionomers (Figure 13). The highest shift in the COC stretching frequency is coupled to the appearance of a new IR absorption peak centered at 870 cm^{-1} . This peak was already observed when the initial membranes were pretreated with 300ppm Fe^{3+} and was assigned to oxo-bonded Fe-O-Fe moieties [40]. However, in our case, the peak is related to the high amount of Fe^{3+} inside the membrane regardless of the concentration of the ions in the media.

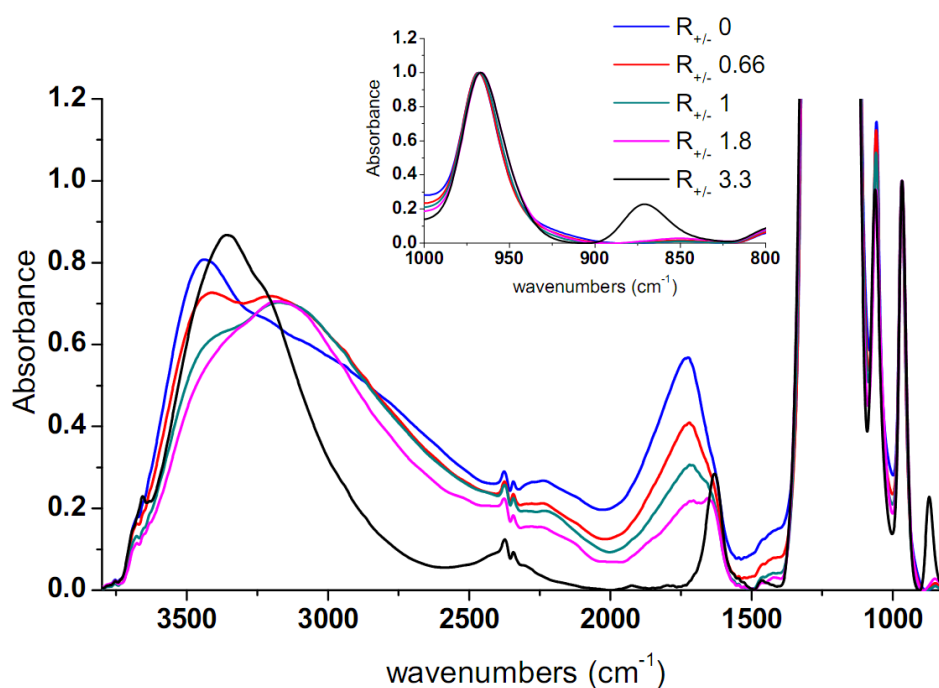


Figure 13: Fe^{3+} exchanged membranes IR spectra with different $R_{+/-}$.

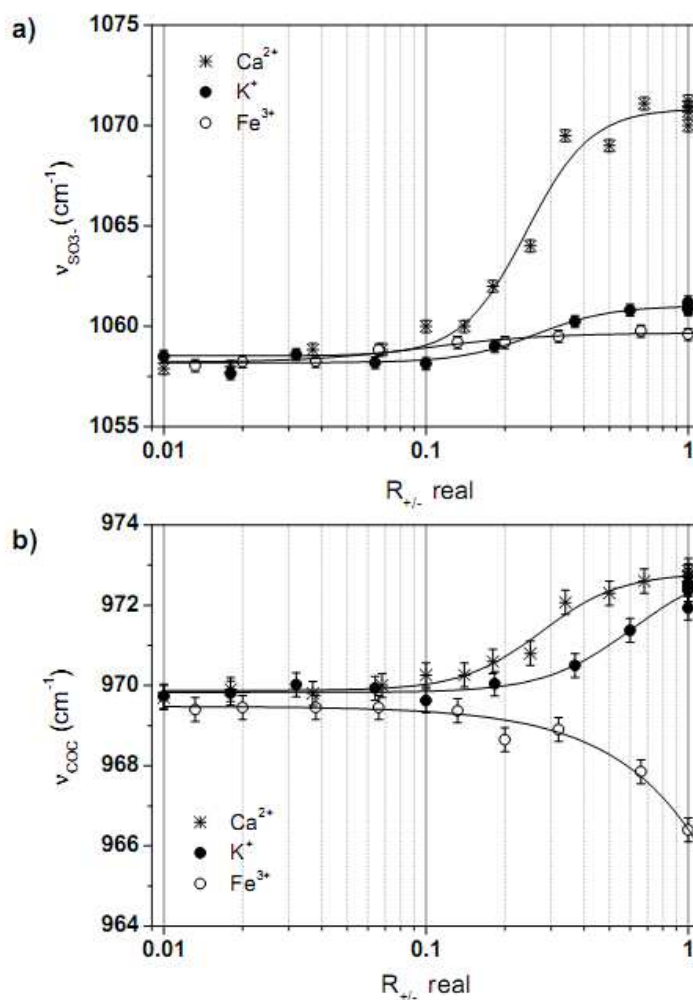


Figure 14: Gradual shift of the symmetrical stretching bands of the sulfonate group (a) and the ether bond (b) at different level of contamination for Ca^{2+} , K^+ and Fe^{3+} exchanged membrane.

Figure 15-a shows the correlation between the shift of the symmetrical stretching frequency of the ether bond COC and that of the sulfonate group with increasing level of contamination, while Figure 15-b plots the change of $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ deformation versus ν_{COC} . From Figure 15-b, identification of the cation family may be possible according to two cation groups already mentioned in chapter IV. Those with Lewis Acid Strength (LAS) lower than 0.3 and those with LAS higher than 0.3. Since $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$ is correlated to the contamination level, the amount of contaminant may be quantified providing that the $R_{+/- \text{ real}}$ is higher than 0.14. In addition distinctive behaviour depending on the cation nature can be distinguished through Figure 15-a.

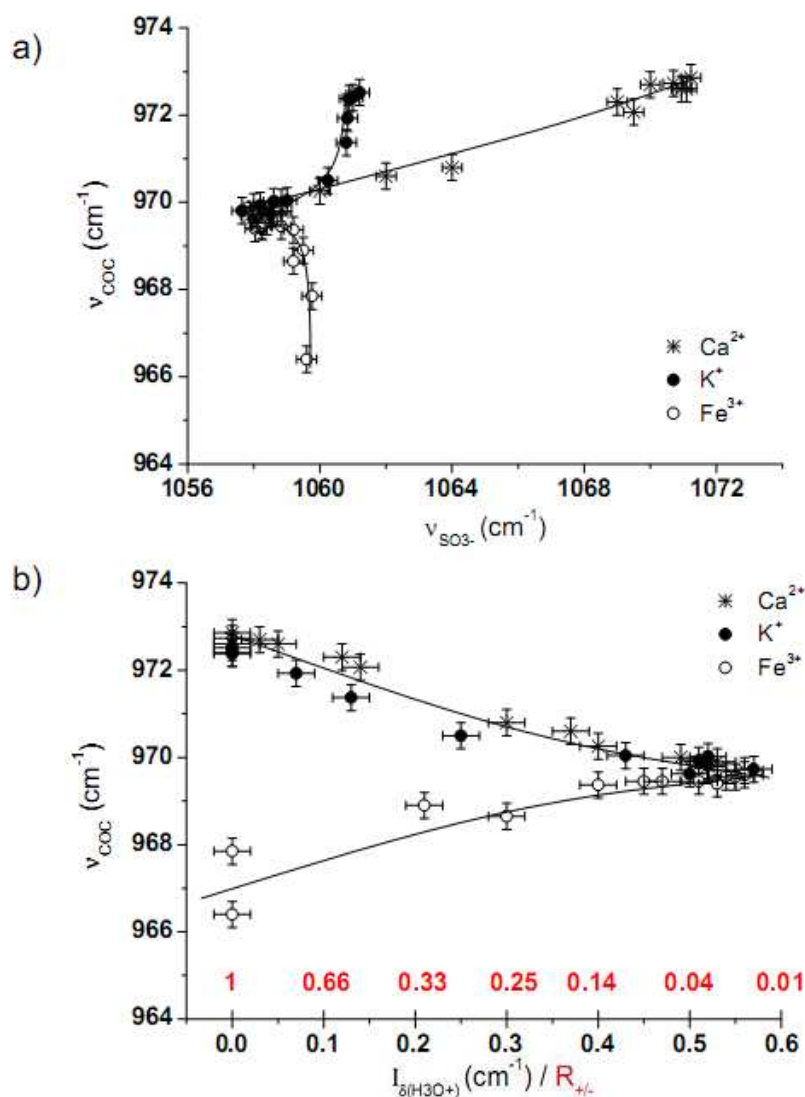


Figure 15 : a). Correlation between the shift of the symmetrical stretching frequency of the ether bond COC and that of the sulfonate group with increasing level of contamination b) change of amplitude of $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ versus ν_{COC} (the lines were added to guide the eye)

The correlation between the ν_{COC} and the thermal properties are shown in Figure 16 and Figure 17 with increasing the level of contamination. Based on Figure 16, three different thermal behaviour modes appear depending on the nature of the counter ion. For Ca^{2+} exchanged membranes, a first step increase in the shift of the ether bond ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$) to high wavenumbers with increasing level of contamination is relevant to α relaxation process while an additional slight shift toward high wavenumbers (1 cm^{-1}) is linked to thermal decomposition. For K^+ exchanged membranes, a similar behaviour to that of Ca^{2+} contaminated samples was observed in the first step increase of the COC ether bonds due to the same relaxation process. The absence of the second step is due to the absence of thermal

decomposition at saturated conditions. The Fe^{3+} exchanged membranes showed a first slight step decrease in the shift of ν_{COC} (1cm^{-1}) characterized by thermal relaxation process followed directly by a sharp decrease in the ν_{COC} (2 to 3cm^{-1}) and the decomposition process of the membrane. This second step increase coincides with the appearance of an IR band at 870cm^{-1} related to Fe-O-Fe moieties.

The decomposition temperature plotted as function of the shift in the CO stretching band in Figure 17 shows linear correlations for Ca^{2+} and K^{+} exchanged membranes. This means that the first step decomposition involving the side chain is mainly controlled by the shift of the CO stretching band. Ca^{2+} and K^{+} contaminated membranes follow similar degradation behaviour regard to the first step decomposition compared to Fe^{3+} . The strong interaction of Fe^{3+} with the ether bond showed by the decrease in the ν_{COC} could explain the differences in the thermal decomposition observed in the case of Fe^{3+} exchanged membranes as shown in chapter IV.

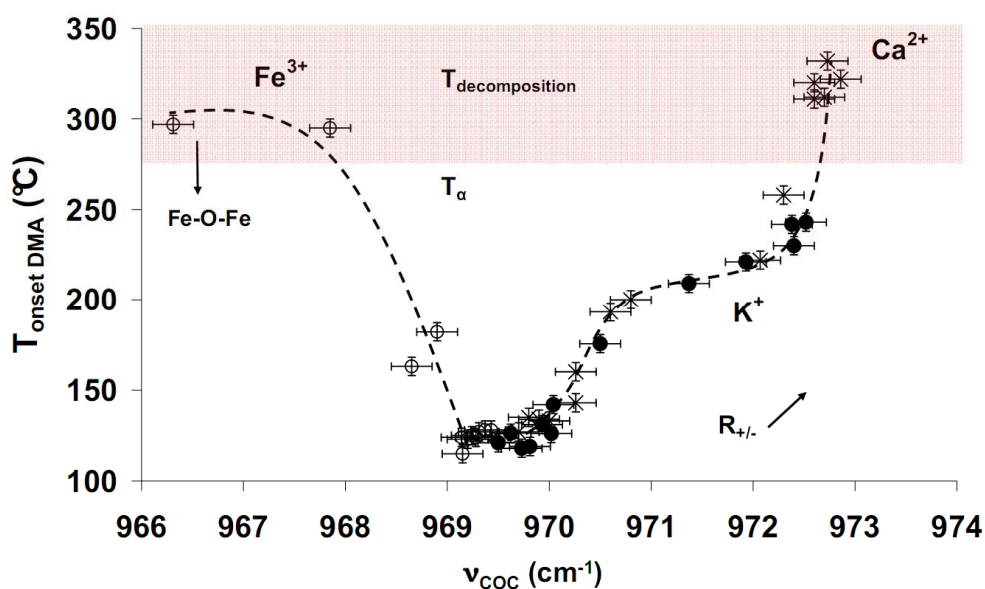


Figure 16: Relationship between ν_{COC} and $T_{\text{onset DMA}}$ with increasing level of contamination for Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} exchanged membranes. The lines were added to guide the eye

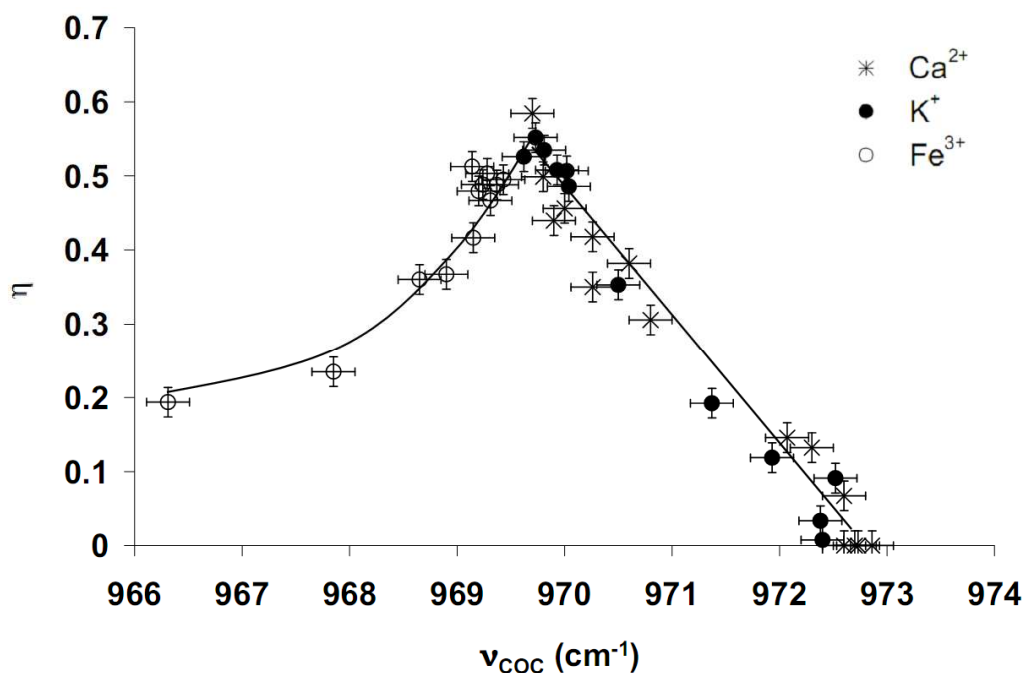


Figure 17: Relationship between ν_{COC} and relative area of the first peak of 64 MS signal for Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} exchanged membranes with increasing level of contamination. The lines were added to guide the eye.

V. Conclusion

The thermomechanical properties and the degradation of Aquivion[®] short side chain ionomer were investigated in the presence of various amounts of Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} as impurity cations. A modification was evidenced for close thresholds as function of $R_{+/-}$ for the three cations which indicates that the effect of the ionic exchange is primarily dependant on the real $R_{+/-}$ of cations in the membrane, regardless of the concentration exposure and the nature of the cation. Moreover, FTIR results evidenced the microstructural differences between the three cation-exchanged membranes and their relationship to the thermal and mechanical changes induced upon increasing the level of contamination. Furthermore, the sulfonate group and the bending region of H_3O^{+} appear to be more sensitive to cations at low level of pollution. In particular, $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^{+})}$ permits an estimation of the cationic contamination level regardless of the nature of the cation. The overview of the experimental data allows the definition of calibration curves as a function of the nature of the counter ion and the level of contamination. Additionally, the most relevant technique appears to be the FTIR spectroscopy and therefore could be used as a rapid tool for identification of contaminants in PFSA membranes (see Annex 1).

Finally, because Ca^{2+} , K^{+} and Fe^{3+} cations are probable contaminants in fuel cell, this pollution model could then be employed to understand the changes in thermal behaviour observed in aged contaminated membranes after fuel cell in situ tests (see conclusion).

VI. References

1. Cheng, X., et al., *A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 739-756.
2. Makkus, R.C., et al., *Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC*. Journal of Power Sources, 2000. **86**(1-2): p. 274-282.
3. Pozio, A., et al., *Nafion degradation in PEFCs from end plate iron contamination*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(11): p. 1543-1549.
4. Cho, E.A., et al., *Performance of a 1 kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316 stainless steel bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2005. **142**(1-2): p. 177-183.
5. Kinumoto, T., et al., *Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide*. Journal of Power Sources, 2006. **158**(2): p. 1222-1228.
6. Grot, S.G., W.; Nguyen, H.; Pinto, J., *In Fuel Cell Operation Using Components Manufactured with Recycled End-of-life Membrane Electrode Assemblies*. Fuel Cell Seminar: Palm Springs, CA,, 2005.
7. Collier, A., et al., *Degradation of polymer electrolyte membranes*. International Journal of Hydrogen Energy, 2006. **31**(13): p. 1838-1854.
8. Bas, C., et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(14): p. 1381-1392.
9. Huang, C., et al., *XRD and XPS analysis of the degradation of the polymer electrolyte in $\text{H}_2\text{-O}_2$ fuel cell*. Chemical Physics Letters, 2003. **371**(1-2): p. 80-85.
10. Yoshida, H. and Y. Miura, *Behavior of water in perfluorinated ionomer membranes containing various monovalent cations*. Journal of Membrane Science, 1992. **68**(1-2): p. 1-10.
11. Gomes Lage, L., P. Gomes Delgado, and Y. Kawano, *Vibrational and thermal characterization of Nafion® membranes substituted by alkaline earth cations*. European Polymer Journal, 2004. **40**(7): p. 1309-1316.
12. Suresh, G., et al., *Isotopic and Ion-Exchange Kinetics in the Nafion-117 Membrane*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(13): p. 4104-4110.
13. Jalani, N.H. and R. Datta, *The effect of equivalent weight, temperature, cationic forms, sorbates, and nanoinorganic additives on the sorption behavior of Nafion®*. Journal of Membrane Science, 2005. **264**(1-2): p. 167-175.

14. Okada, T., et al., *Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H⁺ and Alkali Metal Cations*. Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106** (6): p. 1267-1273.
15. Halseid, R., P.J.S. Vie, and R. Tunold, *Influence of Ammonium on Conductivity and Water Content of Nafion 117 Membranes*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. **151**(3): p. A381-A388.
16. Wang, H. and J.A. Turner, *The influence of metal ions on the conductivity of Nafion 112 in polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2008. **183**(2): p. 576-580.
17. Okada, T., et al., *The Effect of Impurity Cations on the Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(17): p. 3315-3322.
18. Kelly, M.J., et al., *Contaminant absorption and conductivity in polymer electrolyte membranes*. Journal of Power Sources, 2005. **145**(2): p. 249-252.
19. Hongsirikarn, K., et al., *Effect of cations (Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺) on the conductivity of a Nafion membrane*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(21): p. 7213-7220.
20. Kelly, M.J., et al., *Conductivity of polymer electrolyte membranes by impedance spectroscopy with microelectrodes*. Solid State Ionics, 2005. **176**(25-28): p. 2111-2114.
21. Okada, T., et al., *The Effect of Impurity Cations on the Oxygen Reduction Kinetics at Platinum Electrodes Covered with Perfluorinated Ionomer*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(29): p. 6980-6986.
22. St-Pierre, J., et al., *Relationships between Water Management, Contamination and Lifetime Degradation in PEFC*. Journal of new Materials for Electrochemical Systems, 2000. **3**(2): p. 99-106.
23. Charles, A.W., R.T. Jeffry, and L.M. Martin, *Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(4): p. 901-909.
24. Daniel, L.F., R.L. Del, and R.M. Charles, *Influence of the sulfonate countercation on the thermal stability of nafion perfluorosulfonate membranes*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1993. **31**(8): p. 953-957.
25. de Almeida, S. and Y. Kawano, *Thermal Behavior of Nafion Membranes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1999. **58**(3): p. 569-577.
26. Lage, L., P. Delgado, and Y. Kawano, *Thermal stability and decomposition of nafion® membranes with different cations*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2004. **75**(2): p. 521-530.
27. Grava, W., T. Okada, and Y. Kawano, *Thermal characterization of Flemion® membranes substituted by alkali metal cations*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **89**(1): p. 163-168.

28. Iwai, Y. and T. Yamanishi, *Thermal stability of ion-exchange Nafion N117CS membranes*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(4): p. 679-687.
29. Sun, L. and J.S. Thrasher, *Studies of the thermal behavior of Nafion® membranes treated with aluminum(III)*. Polymer Degradation and Stability, 2005. **89**(1): p. 43-49.
30. Lowry, S.R. and K.A. Mauritz, *An investigation of ionic hydration effects in perfluorosulfonate ionomers by Fourier transform infrared spectroscopy*. Journal of the American Chemical Society, 1980. **102**(14): p. 4665-4667.
31. Bas, C., N.D. Albérola, and L. Flandin, *Effects of contaminant on thermal properties in perfluorinated sulfonic acid membranes*. Journal of Membrane Science, 2010. **363**(1-2): p. 67-71.
32. C.Rannou, *Pollution contrôlée de membranes échangeuses d'ions*. Masters' report 2008, University of Savoie-LMOPS: Le Bourget-du-Lac.
33. Samms, S.R., S. Wasmus, and R.F. Savinell, *Thermal Stability of Nafion in Simulated Fuel Cell Environments*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(5): p. 1498-1504.
34. Wilkie, C.A., J.R. Thomsen, and M.L. Mittleman, *Interaction of poly(methyl methacrylate) and nafions*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **42**(4): p. 901-909.
35. Radhakrishnan, S., et al., *High-temperature, polymer-graphite hybrid composites for bipolar plates: Effect of processing conditions on electrical properties*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 702-707.
36. Cable, K.M., K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.
37. Heitner-Wirguin, C., *Infra-red spectra of perfluorinated cation-exchanged membranes*. Polymer, 1979. **20**(3): p. 371-374.
38. Falk, M., *an infrared study of water in perfluorosulfonate (Nafion membranes)*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**: p. 1495-1501.
39. Quezado, S., J. Kwak, and M. Falk, *An infrared study of water-ion interactions in perfluorosulfonate (Nafion) membranes*. Can J Chem 1984. **62**: p. 958-966.
40. Chen, C., et al., *XPS investigation of Nafion® membrane degradation*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(2): p. 288-295.

Conclusion générale

CONCLUSION

Ce travail avait pour but l'étude des effets de la pollution cationique sur la membrane électrolyte des piles à combustible. Pour une meilleure compréhension de ces effets, une large gamme de techniques expérimentales a été utilisée, afin de définir des « marqueurs physico-chimiques » de cette pollution subie par la membrane.

Dans un premier temps, nous avons procédé à la caractérisation des membranes commerciales à l'état neuf du point de vue physico-chimique et microstructural. Différentes techniques utilisées et paramètres extraits sont comparés en termes de sensibilité à la mesure de la capacité d'échange ionique (IEC), propriété essentielle à la conduction protonique. Ainsi, une sélection de techniques expérimentales les plus sensibles, telles que l'ATG et la RMN, a permis de mesurer l'IEC avec une précision de l'ordre de 3%. Par ailleurs, certains paramètres physiques et microstructuraux ont permis de valider des données théoriques et d'élucider des caractéristiques intrinsèques aux ionomères. En effet, les analyses chimiques ont montré une concordance avec la structure théorique établie pour les ionomères perfluorés sulfoniques. Les caractérisations microstructurales par DRX ont révélé une dépendance de la cristallinité au nombre de mol n de comonomère tétrafluoroéthylène (TFE) de la chaîne principale quel que soit la longueur des chaînes latérales. Ce taux de cristallinité est toutefois fortement corrélé à la relaxation secondaire β et primaire α et a permis d'élucider le mécanisme à l'origine de ces relaxations. Cette dernière est ainsi attribuée aux mouvements de la chaîne principale et latérale alors que la relaxation β est liée aux mouvements des chaînes latérales perturbées par les régions ioniques. Quant aux propriétés de ces ionomères, la première étape de dégradation relative aux groupements sulfoniques est favorisée à IEC élevée due à l'augmentation des groupements ioniques moins stables. Finalement, la conductivité protonique augmente linéairement avec l'IEC et suggère une valeur critique en dessous de laquelle il n'existe pas de connexion entre les différents domaines ioniques pour le transport des protons.

Dans une deuxième étape, les changements physicochimiques de certaines de ces membranes commerciales, induits par la pollution cationique à un taux saturé en contaminants, sont étudiés. Des analyses par thermogravimétrie couplée à la spectroscopie de

masse (ATG/MS) et par spectroscopie dynamique mécanique (DMA) ont révélé des modifications des propriétés thermiques de la membrane qui sont fortement dépendants de l'acidité de Lewis du cation. Cette tendance a été corrélée à la nature de l'interaction des différents cations avec les groupements polaires de la chaîne polymère, révélée par spectroscopie infrarouge (FTIR). Ainsi différentes courbes d'étalonnage ont été établies à partir des paramètres microstructuraux suivants :

- Les nombre d'onde des bandes d'absorption relatives aux élongations symétriques des groupements sulfoniques $\nu_{\text{SO}_3^-}$ et éthers ν_{COC} révélés par la spectroscopie infrarouge.
- La température de début de dégradation thermique par ATG/MS ($T_{\text{onset } 64}$) à partir des signaux relatifs au dioxyde de soufre résultant de la dégradation des groupements sulfoniques.
- La température de début de chute de module mesurée par DMA ($T_{\text{onset DMA}}$)

et ce pour deux types de membranes, avec des capacités d'échange ionique variables et présentant des longueurs de chaînes latérales différentes.

Dans une dernière partie, nous avons analysé les effets de la pollution cationique à des taux variables en contaminants sur les propriétés thermiques et microstructurale de la membrane polymère. Cette étude expérimentale a permis de révéler des modifications qui sont liées au taux de contamination $R_{+/-}$ dans la membrane indépendamment de la nature du contaminant et de la concentration du milieu. Ce dernier semble être un paramètre judicieux contrôlant les propriétés structurales et thermiques de la membrane sous l'effet de la pollution cationique. De plus, les changements des propriétés thermiques sont fortement corrélés au décalage de la bande d'élongation des groupements éthers $\nu_s \text{ COC}$ alors que l'élongation symétrique $\nu_s \text{ SO}_3^-$ et celle de la déformation $\delta_{\text{H}_3\text{O}^+}$ semblent être plus sensibles aux faibles taux en polluants. Une estimation de la quantité de pollution dans la membrane ainsi que l'identification du contaminant est rendue possible grâce à ν_{COC} et $I_{\delta(\text{H}_3\text{O}^+)}$. Enfin, la spectroscopie infrarouge semble être la technique la plus pertinente et pourrait être utilisée comme méthode rapide pour l'identification des polluants dans les membranes PFSA.

A travers cette étude sur la pollution cationique, quelques éléments de réponse pour les observations en pile peuvent être fournis. Le caractère irréversible de certains cations, tels que

Ca^{2+} (LAS = 0.27) et en moindre effet Na^+ (LAS = 0.16), peut être expliqué par une forte affinité avec les groupements polaires de la membrane tandis que les ions Cs^+ (LAS = 0.11) et NH_4^+ (LAS = 0.12) sont faiblement liés à la structure et peuvent être facilement échangés. D'autre part, le caractère prononcé des ions multivalents par rapport aux ions monovalents, même à des faibles taux de pollution, peut être due à un effet de réticulation de ces ions. Finalement l'effet prononcé du Cr^{3+} par rapport à Fe^{3+} peut provenir d'une éventuelle précipitation du Fe^{3+} en $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ce qui limiterait sa propagation à l'intérieur de l'AME.

Par ailleurs, cette étude en amont sur les membranes polluées par des cations et les courbes d'étalonnage des différents paramètres ainsi établies ont permis de mettre en évidence la présence de la pollution cationique dans les membranes vieilles en pile. Elle a permis également l'identification de certains contaminants. Cette contamination concerne deux systèmes de pile qui vont servir d'exemples par la suite.

Des échantillons d'AMEs prélevés à différent temps de fonctionnement, à savoir 596 et 1126 heures, sur un système stationnaire comportant deux stacks de 25 cellules chacun, ont révélé des signes de contamination cationique. En effet, Les caractérisations effectuées par spectroscopie mécanique dynamique, sur la membrane seule après retrait des couches actives, ont montré un décalage de la T_α vers les plus hautes températures (de l'ordre de 10° à 20°C). D'autre part, des analyses en spectroscopie infrarouge (Figure 1) ont révélé des modifications des différentes régions du spectre sensibles aux échanges cationiques. Le Tableau 1 regroupe les données relevées sur quatre AMEs correspondant à différentes cellules (C) et temps de fonctionnement ainsi que leur diagnostic.

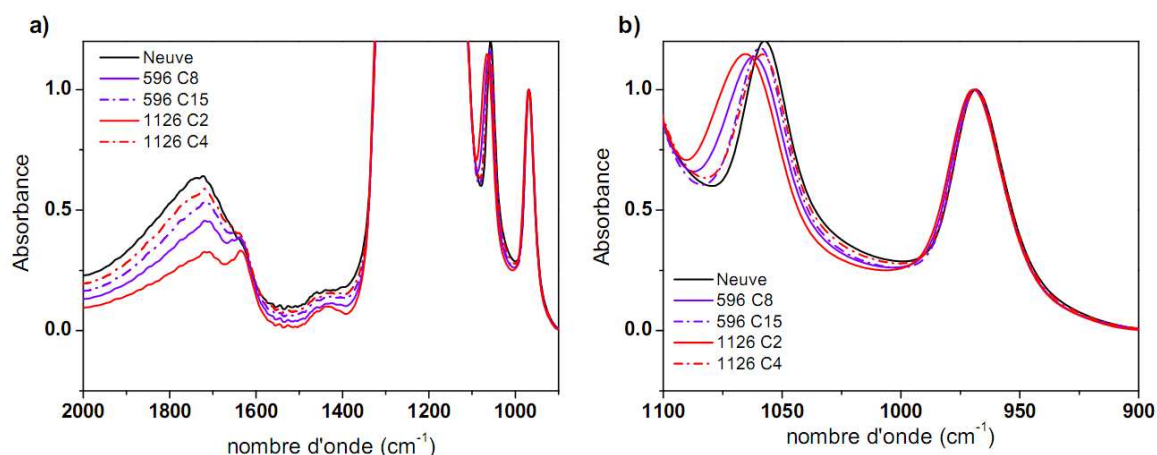


Figure 1 : a) modification dans la région de déformation de l'eau et b) décalage des bandes relatives aux groupements sulfoniques et éthers dans les spectres des membranes vieilles à 596h et 1126h.

Table 1. Diagnostic de l'état de contamination de membranes issues d'un fonctionnement en pile

AMEs	$I_{\delta(H_3O^+)}$ ± 0.02	$\nu_{SO_3^-}(cm^{-1})$ ± 0.3	$\nu_{COC}(cm^{-1})$ ± 0.3	M^{n+}	$R_{+/-}$
Neuve	0.57	1057,9	969,7	Non polluée	0
1126 C4	0.56	1057,8	969,1	Non polluée	0
1126 C2	0.3	1065	970,5	LAS ~ 0.3	$R_{+/-} \sim 0.25$
596 C15	0.40	1058,5	969,6		$R_{+/-} \sim 0.14$
596 C8	0.43	1061,1	970,1	LAS > 0,3	$R_{+/-} \sim 0.14$

Il est à noter que les mesures sont faites sur une section bien définie de la membrane, à savoir dans la zone centrale de l'AME, et ne permet pas d'évaluer l'état global de la membrane due à l'inhomogénéité de celle-ci. D'autre part, malgré la présence de ces premiers stades de pollution, les performances de la pile n'ont montré aucun signe de dégradation.

Le deuxième exemple concerne l'analyse d'AMEs issus d'un système pile en fin de vie. En effet, la superposition des données issues des ces membranes polluées en pile montre que, quel que soit le paramètre pris en compte, la pollution cationique aurait pour origine des ions multivalents avec un LAS de 0.19-0.25 tel que Ba^{2+} (0.195) et Sr^{2+} (0.233) et donc présentant une forte affinité avec les groupements sulfoniques de la membrane (Figure 2).

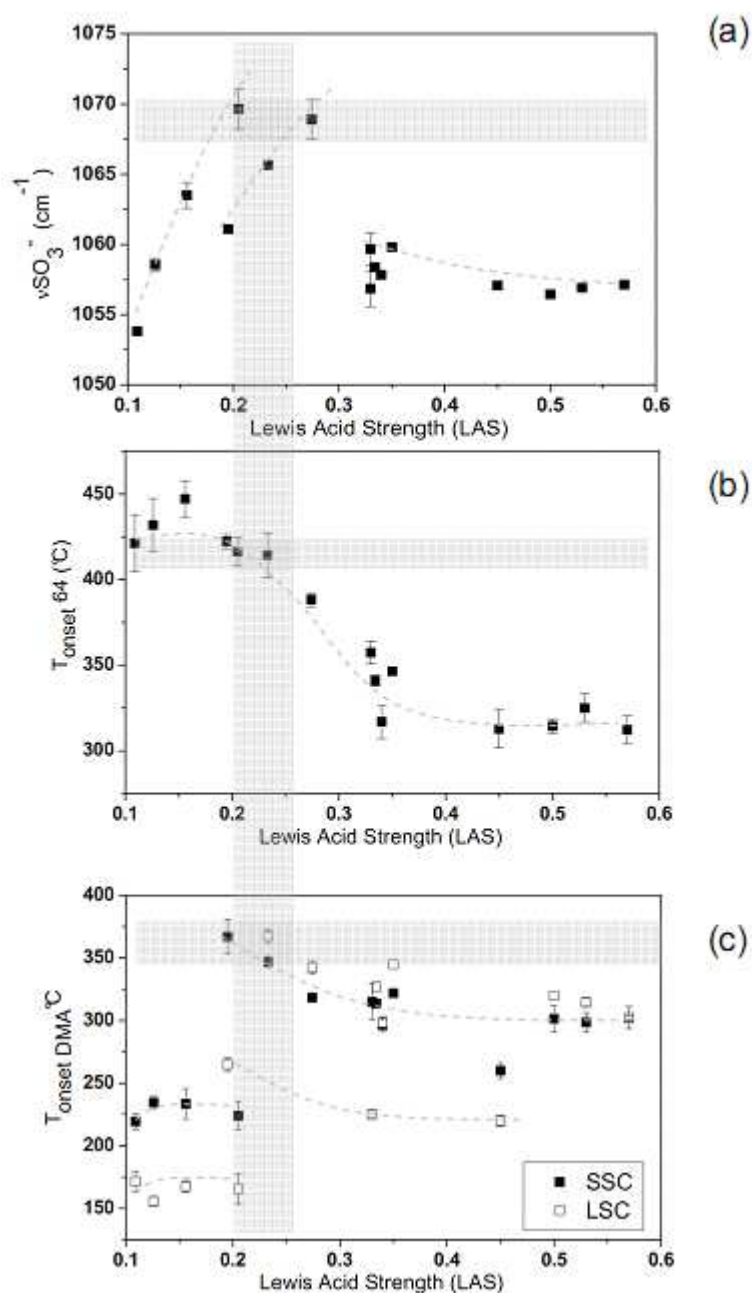


Figure 2. Modification en fonction de l'acidité de Lewis des différents paramètres étudiés : a) l'élongation symétrique $\nu_{\text{SO}_3^-}$. b) la température de début de dégradation $T_{\text{onset } 64}$ c) la température de chute de module $T_{\text{onset DMA}}$. Les parties grisées correspondent aux paramètres extraits de l'analyse des membranes polluées en système¹

1. Bas, C., et al., *Changes in the chemical structure and properties of a perfluorosulfonated acid membrane induced by fuel-cell operation*. Journal of Applied Polymer Science. **117**(4): p. 2121-2132.

Une perspective de ce travail pourrait être l'étude de l'influence de la pollution cationique sur les propriétés d'usage telle que la conductivité protonique des membranes et ce à différents taux en polluants. Par ailleurs, l'ensemble de cette base de données établie sur les membranes neuves et sur les membranes échangeuses d'ions pourrait servir comme moyen de diagnostic *ex-situ* de l'évolution de l'état de la membrane lors du fonctionnement en pile comme l'ont suggéré les deux exemples précédents.

Annexe 1

FTIR spectroscopy as a tool for rapid identification of microstructural state of perfluorinated sulfonic membranes

Fourier transform infrared (FTIR)-attenuated total reflectance (ATR) spectroscopy techniques was used to identify microstructural state of commercial perfluorinated sulfonic membranes. In this part, we will describe the different IR absorption bands which are indicators of the length of the side chain (short side chain, SSC, or long side chain structure, LSC), the ionomer acid SO_3H , sulfonyl fluoride SO_2F , anhydride $(\text{SO}_2)_2\text{O}$, contaminated SO_3^-X^+ forms ionomers. The observations lead to an overall method for characterization and evaluation of PFSA ionomer before and after fuel cell in-situ tests.

I. Band assignments and identification of LSC and SSC chemical structures in the acid form

Figure 1 displays a typical FTIR-ATR spectrum of LSC and SSC ionomers in the range 3800-1300 cm^{-1} .

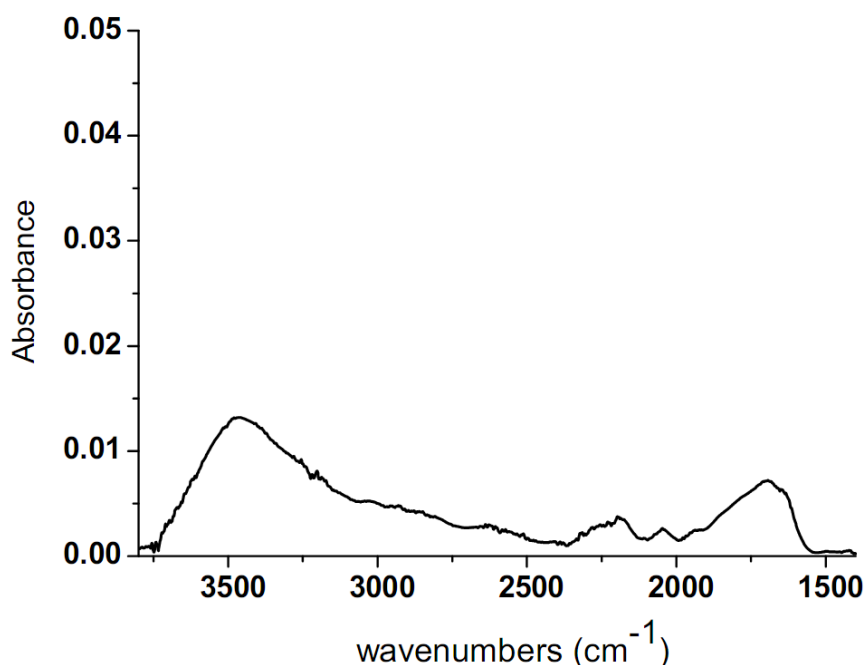


Figure 1: Typical FTIR-ATR spectrum of LSC and SSC ionomers in the range 3800-1400 cm^{-1}

The bands located in the 3800-2800 cm^{-1} correspond to the stretching region of H_2O . This broad band is divided in literature into three sub-bands [1-4]. The band at 3250 cm^{-1} is an overtone of the 1630 cm^{-1} band relative to the bending region of H_2O . A band at 3500 cm^{-1} is related to hydrogen bonds between water molecules (“bulk”). A band at 3680 cm^{-1} is relative to hydrogen bonds between water surface and fluorocarbons and thus referred to “free water”.

The absorption band in the range 1720-1400 cm^{-1} is conventionally divided into two sub bands components. According to literature [4, 5] the band at 1730 cm^{-1} is assigned to the bending of H_3O^+ which forms a counter ion interacting with the sulfonate groups. The band at 1630 cm^{-1} corresponds to the bending frequency of water. A third component was mentioned at 1680 cm^{-1} by Hoffman *et al.* [6], and was attributed to the interaction of hydronium ion with “bulk” water $\delta [(\text{H}_3\text{O}^+ \cdot [\text{H}_2\text{O}]_n)]$.

FTIR-ATR spectra of LSC and SSC ionomers in the 1400-900 cm^{-1} range are presented in Figure 2.

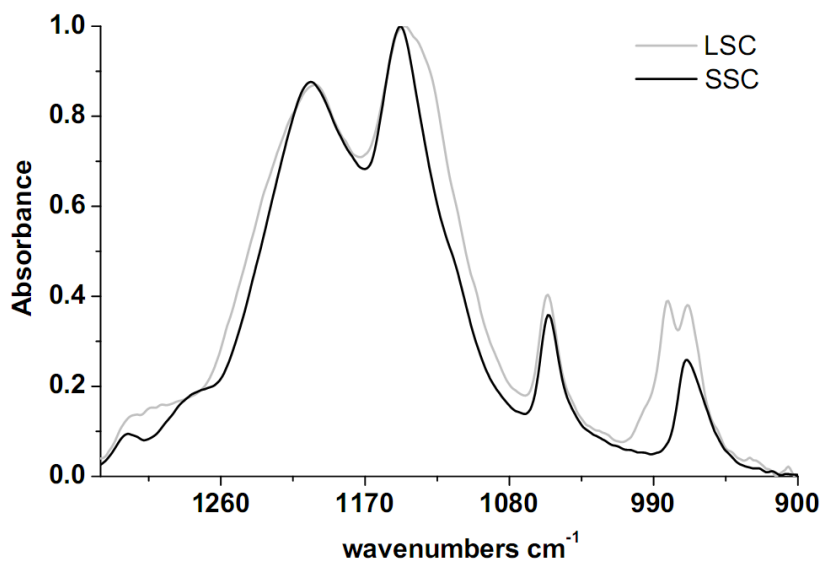


Figure 2: FTIR-ATR spectra of LSC vs SSC ionomer in the 1400-900 cm^{-1} range

The spectra of both samples were deconvoluted into 9 Gaussian peaks at dry state in the wavenumbers range 1400-900 cm^{-1} . The position and the assignments of the different peaks are summarized in Table 1.

Table 1: Assignments of the ATR-IR (1400-900 cm^{-1}) peaks of LSC and SSC ionomers under study.
s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder; ω wagging; v, vibration; v_s , symmetry vibrations; v_{as} asymmetry vibrations.

LSC (present work)	SSC(present work)	Assignements [7-13]
	1319 sh	v (C-C)
1302 sh	1280 sh	v (C-C)
1205 s	1200 s	v_{as} (CF_2), v_s S=O (SO_3H)
1144 s	1148 s	v_{as} (CF_2)
1126 sh	1132 sh	v_{as} S=O (SO_3^-)
1055 m	1054 m	v_s (SO_3^-)
992 sh, w		ω (CF_2)
983 m		CFRCF_3 , $v_s(\text{COC})$
970 m	968 m	$v_s(\text{COC})$
	958 s	?

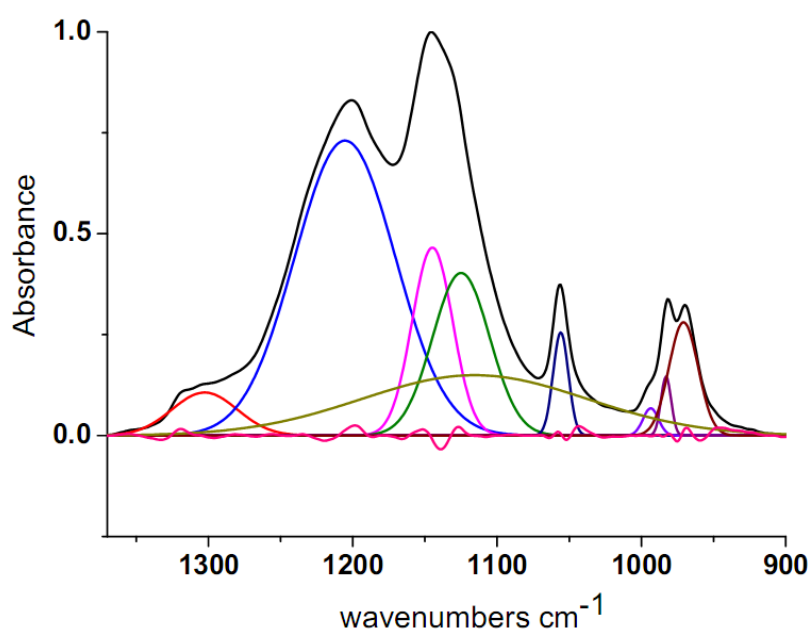


Figure 3: Decomposition of LSC IR spectrum into 9 Gaussians

The bands centred at 1145 cm^{-1} and 1206 cm^{-1} are assigned respectively to the $-\text{CF}_2$ asymmetric vibrations [1, 4, 8, 14] as identified in PTFE film. The band at 1057 cm^{-1} is attributed to the symmetric stretching of SO_3^- while the asymmetric vibrations of SO_3^- group are overlapped with the intense CF_2 stretching vibration massif at $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ [7-11]. In the C-O-C stretching vibrations, and for SSC samples, the band located at $\sim 969\text{ cm}^{-1}$ corresponds to the symmetric stretching mode of ether bonds (C-O-C). On the other hand, the LSC samples show a low wavenumber component at 969 cm^{-1} shouldered on a dominant peak at 983 cm^{-1} which assignement is still open to discussion. Cable *et al.* and Heintner-Wirgin [15, 16] assigned this peak to the ν_s mode of C-O-C group close to the backbone while other authors [10, 12, 13] attributed this band to the CF stretching of the $\text{CF}_2\text{-CF}(\text{CF}_3)$ -group of the side chain.

In summary, the main difference between SSC and LSC ionomers is evident in the range $1000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ and therefore could be used as a fingerprint to distinguish between both ionomers in their acid form.

II. Effect of water hydration on FTIR spectra of PFSA membranes

The transmission spectra for both so-called dry and wet sample are presented in Figure 4. It is to note that the so-called dry state in the transmission mode corresponds to approximately zero absorbance of both stretching and bending region of water in ATR spectrum. At high level of hydration, OH stretching vibrational bands exhibits an increase in the absorption magnitude. However this area is not exploitable due to saturated band absorption. Besides, an increase in the bending region of H_2O (1640 cm^{-1}) was observed while that of the hydronium ion H_3O^+ (1720 cm^{-1}) is almost constant. These changes in water region are coupled to a shift in symmetrical stretching bands of the sulfonate ($\nu_{\text{SO}_3^-}$) and ether (ν_{COC}) group. The symmetrical stretching band of SO_3^- is shifted toward lower wavenumbers ($\sim 2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$) with a decrease in the band's width and an increase in the absorbance. On the other hand, the symmetrical stretching band of COC is shifted toward higher wavenumbers (2 cm^{-1}) while the width and the absorbance intensity were constant.

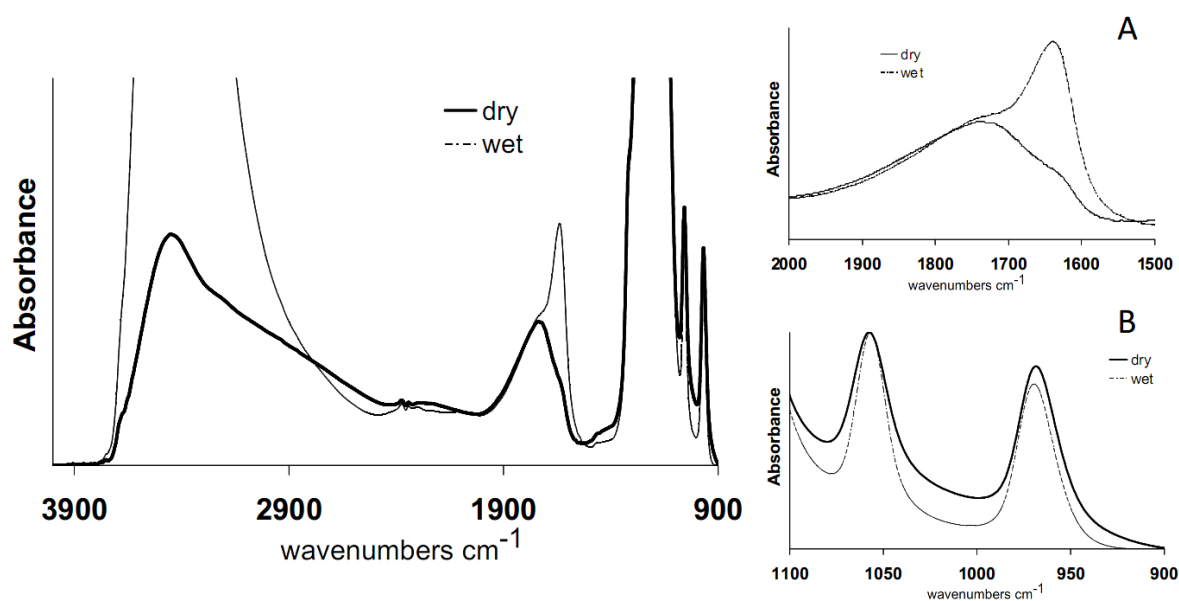


Figure 4: Modifications in different regions of PSFA spectra upon hydration A) bending H_2O (1640cm^{-1}) B) $\nu_{\text{SO}_3^-}$ (1057 cm^{-1}) and ν_{COC} (969cm^{-1})

III. Effect of hydrolysis on FTIR spectra of LSC and SSC precursors.

Figure 5 shows the spectra of SSC and LSC ionomers in the unhydrolyzed and hydrolyzed form. The spectrum of the unhydrolyzed form shows an absorption peak at 1472 cm^{-1} attributed to the asymmetric stretching vibration $\nu_{\text{as}} \text{S}=\text{O}$ of SO_2F . A side peak at 1450 cm^{-1} is also visible; however it was not addressed in literature.

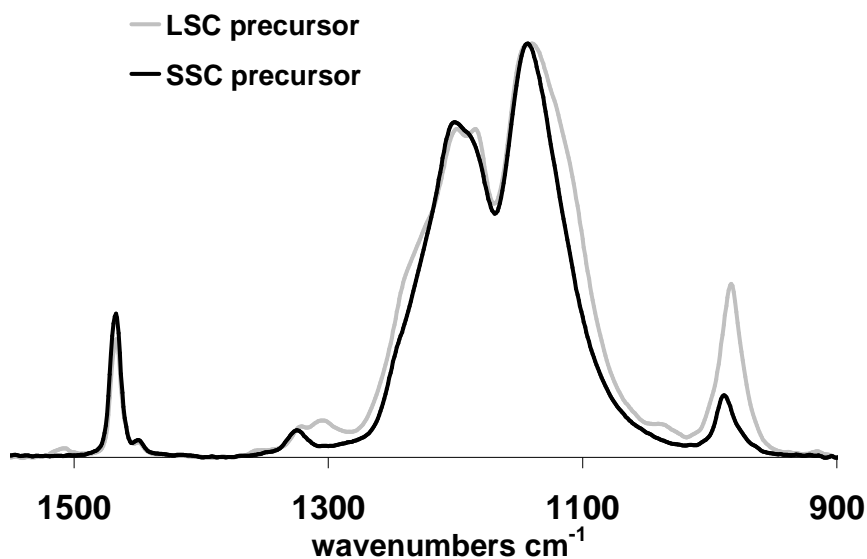


Figure 5: IR spectra of LSC and SSC precursor form ionomers

The 1470 cm^{-1} peak is useful for checking the completeness of hydrolysis: When the precursor is totally hydrolyzed, the 1470 cm^{-1} peak disappears while the stretching frequency relative to the sulfonic acid group appears at 1057 cm^{-1} . A change also is observed in the COC stretching vibrations (Figure 6). In LSC samples, a split of the 983 cm^{-1} IR band into two components (983 and 969 cm^{-1}). On the other hand, the 988 cm^{-1} peak of SSC samples is shifted toward lower wavenumbers (969 cm^{-1}). The appearance of hydrophilic phase after hydrolysis is also confirmed by the appearance of the stretching and bending region of water.

IV. Effect of temperature ageing on FTIR spectra of PFSA membranes.

Another IR feature can be observed when ageing LSC and SSC membranes at high temperature. Figure 7 shows FTIR results recorded for Aquivion® E87 aged at 70°C at 0%RH for 20 days compared to original one. The most evident modification is the appearance of a new band at 1440 cm^{-1} . This peak is attributed to sulfonic anhydride. This event is accompanied by an intensity decrease in both the bending of hydronium ion at 1730 cm^{-1} corresponding to protons of the sulfonic group and the bending of water at 1630 cm^{-1} . The stretching region of water is also modified upon ageing. These results are consistent with literature [17-20] .

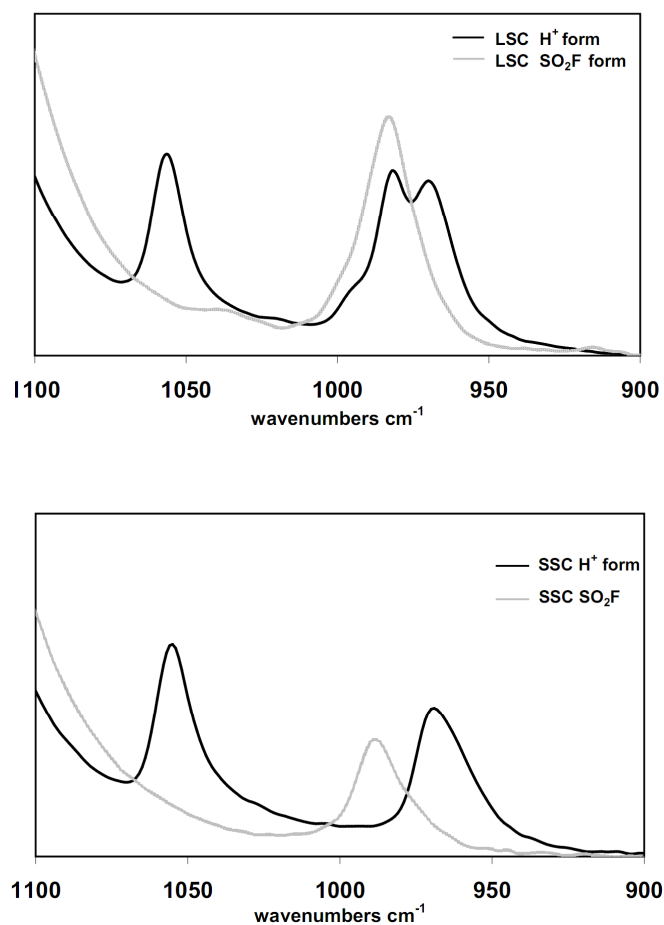


Figure 6: ATR-IR Spectra of LSC (above) and SSC (below) in their H⁺ and sulfonyl fluoride forms

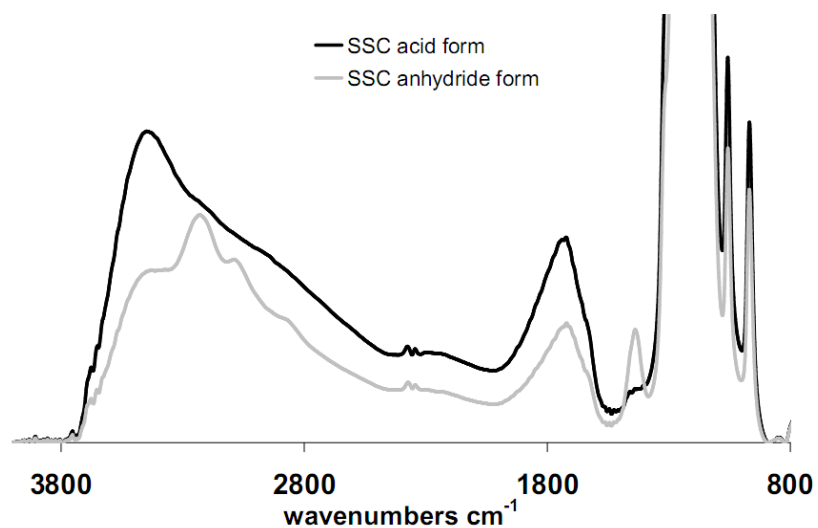


Figure 7: Transmission spectra of SSC acid form compared to anhydrous form

V. Effect of organic solvents on FTIR spectra of LSC and SSC acid form.

The 1440 cm^{-1} and 1472 cm^{-1} IR peak can be misleading in the presence of alcohol. During film processing, some organic solvents such as methanol or ethanol used as resin solvent may be trapped inside the membrane [21]. Therefore, a broad band attributed to C-H deformation mode appears in $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ range. In this case, the presence of methanol or ethanol is visible by looking at C-O stretching band at 1021 cm^{-1} and C-H stretching band at $2800\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ [7]. In addition, a broad band for alcohol OH stretching mode can be observed at 3300 cm^{-1} . (Figure 8). Nevertheless, a pretreatment using HNO_3 at $T = 80^\circ\text{C}$ induced the exchange alcohol with protons in the membrane.

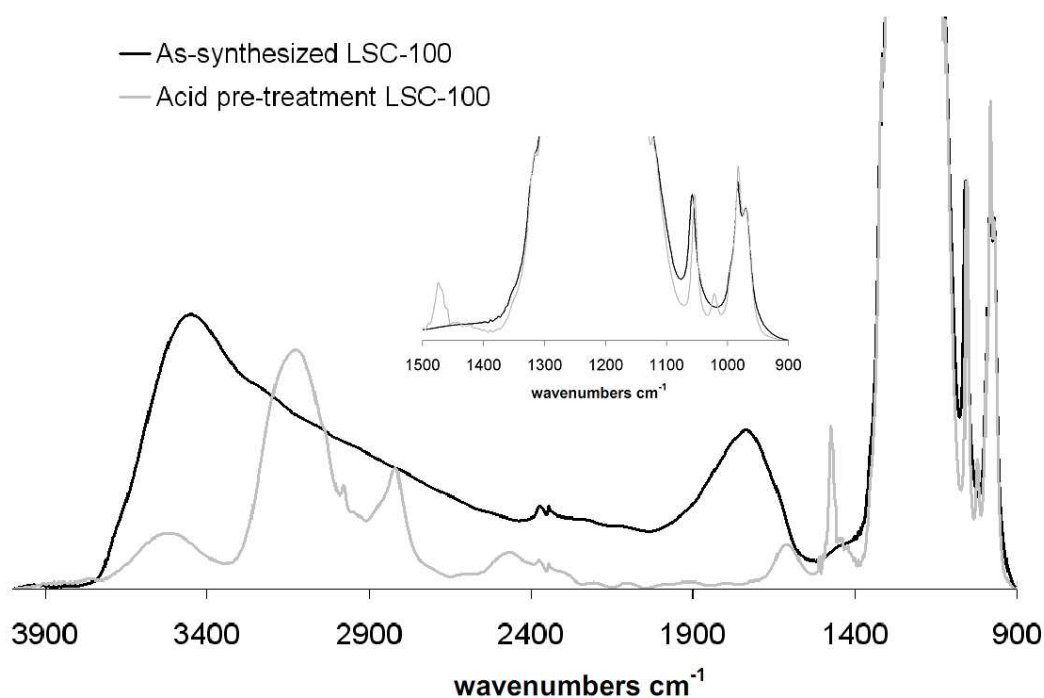


Figure 8: Acid pretreatment of as-synthesized membrane used to exchange organic solvent with protons.

Nevertheless; the absence of 1472 and 1440 cm^{-1} peak cannot be a clear evidence for complete protonated sulfonate group. Frequency shifts and absorptive changes in ion related infrared bands can be indicators for the presence of contaminants.

VI. Effect of contaminants on FTIR spectra of PFSA membranes

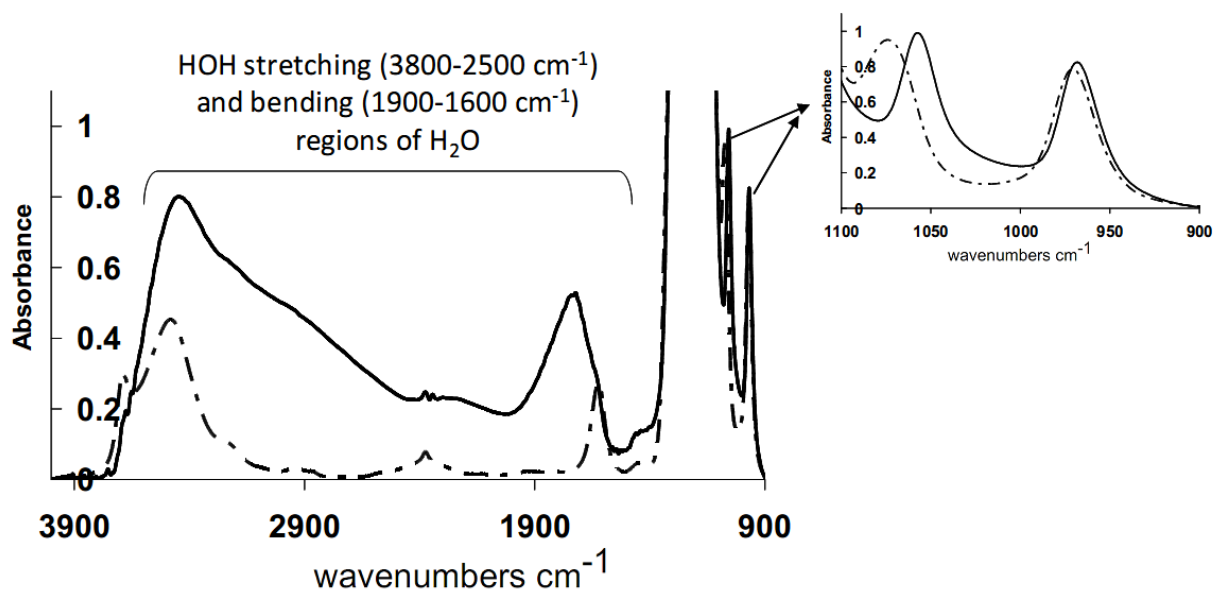


Figure 9: Modifications in different regions of H⁺ form Aquivion® E87 (continuous line) FTIR transmission spectrum under the influence of calcium (dotted line)

The location and the width of the peak for the SO_3^- symmetric stretching vibration are sensitive to counter ions due to an induced polarization of S-O dipoles in the sulfonate group by electrostatic field of the adjacent cation. This peak wavenumber is relatively independent of water content and cations type at high degree of hydration but shifts to higher values and broadens as the water content decreases (chapter IV) [15, 22]. The changes in $\nu_{\text{SO}_3^-}$ location in dried state can be summarized as follows: for cations with $\text{LAS} > 0.3$, negligible shifts of $\nu_{\text{SO}_3^-}$ were observed, indicating a weak interaction between the cations and the sulfonate group. On the other hand, cations with $\text{LAS} < 0.3$ showed an increase in the frequency shift of the sulfonate group as function of LAS. This tendency can be explained by the increase in the interaction of the cation with the sulfonate anion. This phenomenon is related to the increase in cation affinity to sulfonate anion resulting in more cation aggregation surrounding the sulfonate group SO_3^- . A maximum value is reached for cation close to 0.25 LAS. This critical value appears to be the Lewis Basic Strength (LBS) of the sulfonate group within perfluorinated SO_3H ionomers suggested by Quezada *et al.* [2].

As for the ν_{COC} stretching mode, two groups of cations can be observed. The first one with $\text{LAS} > 0.3$ gives rise to a shift of the ether bands to low wavenumbers. This decrease in the CO stretching is explained by a strong interaction cation-COC that weakens the ether oxide bond. In contrast the second group with $\text{LAS} < 0.3$ tends to shift the ether bands to high wavenumbers. This group of cations interacts with the ether oxide group by stiffening the COC

bond. In the case of LSC ionomers, the shift of ν_{COC} with cations $\text{LAS} < 0.3$ (mainly hydrophobic cations) may cause the overlapping of the COC stretching band at 970 cm^{-1} with that of the 980 cm^{-1} peak (Figure 10). This maybe a clear evidence for the presence of cations in the LSC samples.

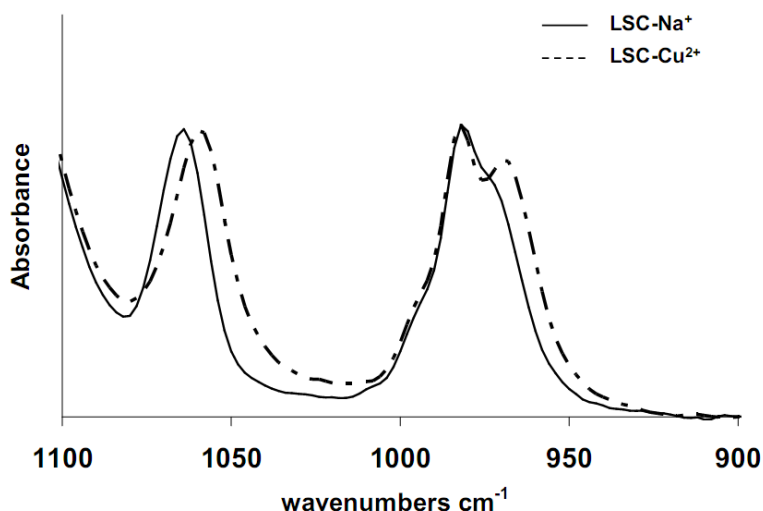


Figure 10: ν COC stretching band overlapping in LSC Na^+ -exchanged membrane compared to LSC Cu^{2+} .

Some of the cations may have negligible effects in terms of interaction with the sulfonate and the ether oxide groups. Therefore, a close look at the bending region of H_3O^+ at 1730 cm^{-1} can reveal a possible ionic exchange. In addition, this band was proven in chapter V to be more sensitive to cations at low level of contamination. The peak amplitude of H_3O^+ bending decreases gradually with increasing the amount of contaminants, till total disappearance at high amount of contamination. In Figure 9, the complete disappearance of OH bending mode indicates the replacement of H_3O^+ counter ions with Ca^{2+} while the bending of H_2O at 1630 cm^{-1} is the only one visible in the spectra.

The overall spectra presented and discussed above allow us to create an FT-IR methodology scheme (Figure 11) for the identification and characterization of as-received, aged and polluted perfluorinated membranes. Through this methodology it would be then possible to achieve rapid and relevant *ex-situ* evaluation of aged membranes in real fuel cell system.

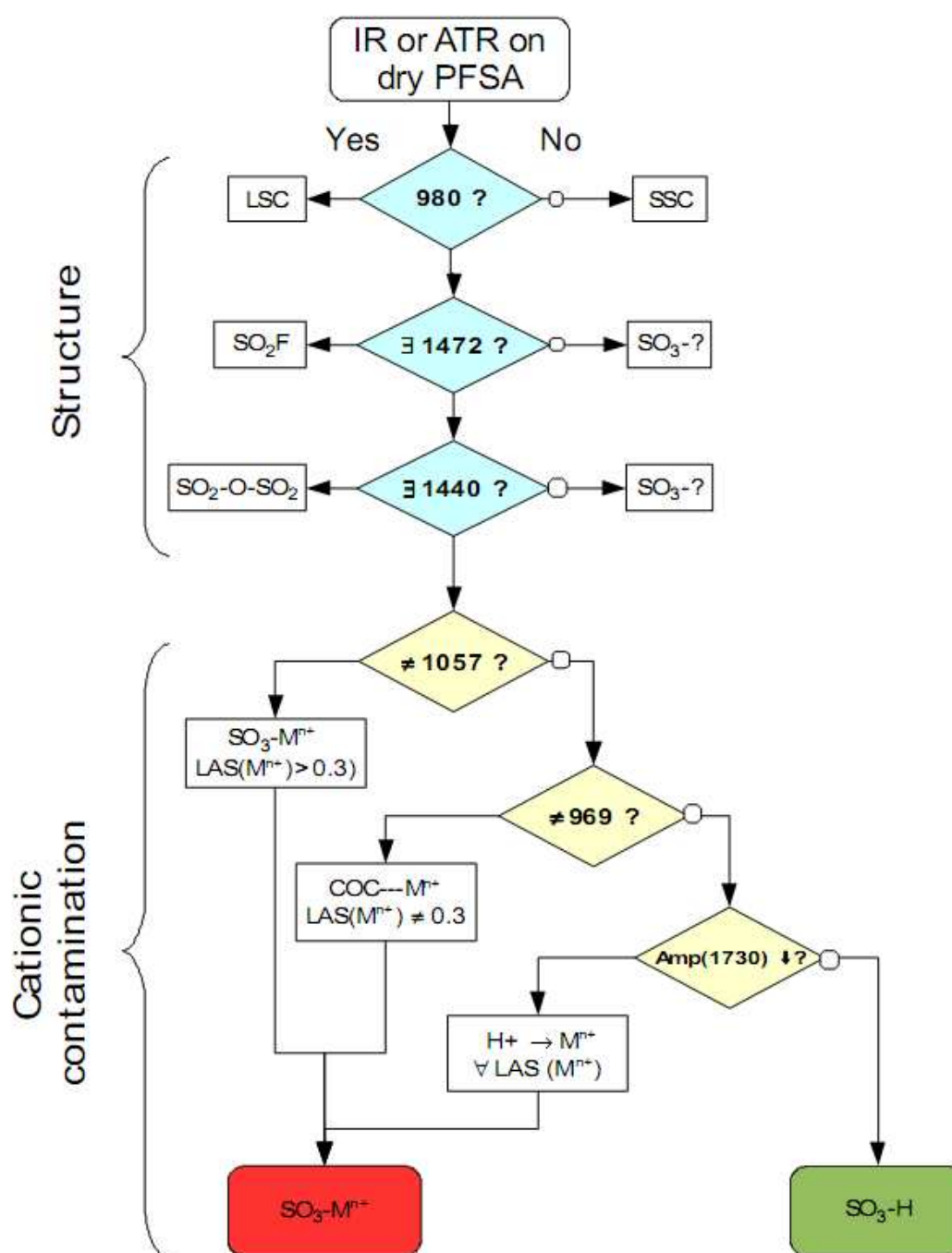


Figure 11: IR methodology scheme for rapid investigation of PFSA membranes: structure and cationic contamination

References

1. Wang, Y., et al., *TGA and Time-Dependent FTIR Study of Dehydrating Nafion-Na Membrane*. Macromolecules, 2003. **36**(4): p. 1138-1146.
2. Quezado, S., J. Kwak, and M. Falk, *An infrared study of water-ion interactions in perfluorosulfonate (Nafion) membranes*. Can J Chem 1984. **62**: p. 958-966.
3. Falk, M., *an infrared study of water in perfluorosulfonate (nafion membranes)*. Canadian Journal of Chemistry, 1980. **58**: p. 1495-1501.
4. Laporta, M.P., and L.Zanderighi, *Perfluorinated membrane(Nafion): FT-IR study of the state of water with increasing humidity*. Physical Chemistry Chemical Physics. **1**: p. 4619-4628.
5. Ostrowska, J. and A. Narebska, *Infrared study of hydration and association of functional groups in a perfluorinated Nafion membrane, Part 1*. Colloid & Polymer Science, 1983. **261**(2): p. 93-98.
6. Hofmann, D.W.M., et al., *Investigation of Water Structure in Nafion Membranes by Infrared Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation*. The Journal of Physical Chemistry B, 2008. **113**(3): p. 632-639.
7. Tsai, C.E. and B.J. Hwang, *Intermolecular Interactions Between Methanol/Water Molecules and Nafion™ Membrane: An Infrared Spectroscopy Study*. Fuel Cells, 2007. **7**(5): p. 408-416.
8. Gruger, A., et al., *Nanostructure of Nafion® membranes at different states of hydration: An IR and Raman study*. Vibrational Spectroscopy, 2001. **26**(2): p. 215-225.
9. Perusich, S.A., *FTIR equivalent weight determination of perfluorosulfonate polymers*. Journal of Applied Polymer Science. **120**(1): p. 165-183.
10. Liang, Z., et al., *FT-IR study of the microstructure of Nafion® membrane*. Journal of Membrane Science, 2004. **233**(1-2): p. 39-44.
11. Mauritz, K.A. and R.B. Moore, *State of Understanding of Nafion*. Chemical Reviews, 2004. **104**(10): p. 4535-4586.
12. Levy, L.Y., A. Jenard, and H.D. Hurwitz, *Hydration and ion-exchange process in carboxylic membranes. Part 1.-Infrared spectroscopic investigation of the acid membranes*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1982. **78**(1): p. 29-36.
13. Nandan, D., et al., Indian J Chem A. **33**: p. 395.

14. Basnayake, R., et al., *Hydration and Interfacial Water in Nafion Membrane Probed by Transmission Infrared Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(47): p. 23938-23943.
15. Cable, K.M., K.A. Mauritz, and R.B. Moore, *Effects of hydrophilic and hydrophobic counterions on the Coulombic interactions in perfluorosulfonate ionomers*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1995. **33**(7): p. 1065-1072.
16. Heitner-Wirgin, C., Polymer, 1979. **20**: p. 371.
17. Webber, M., et al., *Mechanically Coupled Internal Coordinates of Ionomer Vibrational Modes*. Macromolecules, 2010. **43**(13): p. 5500-5502.
18. Ludvigsson, M., J. Lindgren, and J. Tegenfeldt, *FTIR study of water in cast Nafion films*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(14): p. 2267-2271.
19. Collette, F.M., et al., *Hygrothermal aging of Nafion®*. Journal of Membrane Science, 2009. **330**(1-2): p. 21-29.
20. Rieke, P.C. and N.E. Vanderborgh, *Temperature dependence of water content and proton conductivity in polyperfluorosulfonic acid membranes*. Journal of Membrane Science, 1987. **32**(2-3): p. 313-328.
21. Grot, W., *Manufacture*, in *Fluorinated Ionomers*. 2008, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 9-43.
22. Bas, C., et al., *Key counter ion parameters governing polluted nafion membrane properties*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2009. **47**(14): p. 1381-1392.

Annexe 2

Characterization of commercial F1440[®] membrane

The F1440 membrane provided by FuMa-Tech Company was defined as a PFSA membrane with an EW of about 1400. Nevertheless, the chemical characterizations such as FTIR and ¹⁹F NMR revealed that it is not a typical ionomer resulting from the copolymerization of tetrafluoroethylene and the perfluoro(4-methyl-3,6-dioxaoct-7-ene) (PFSVE).

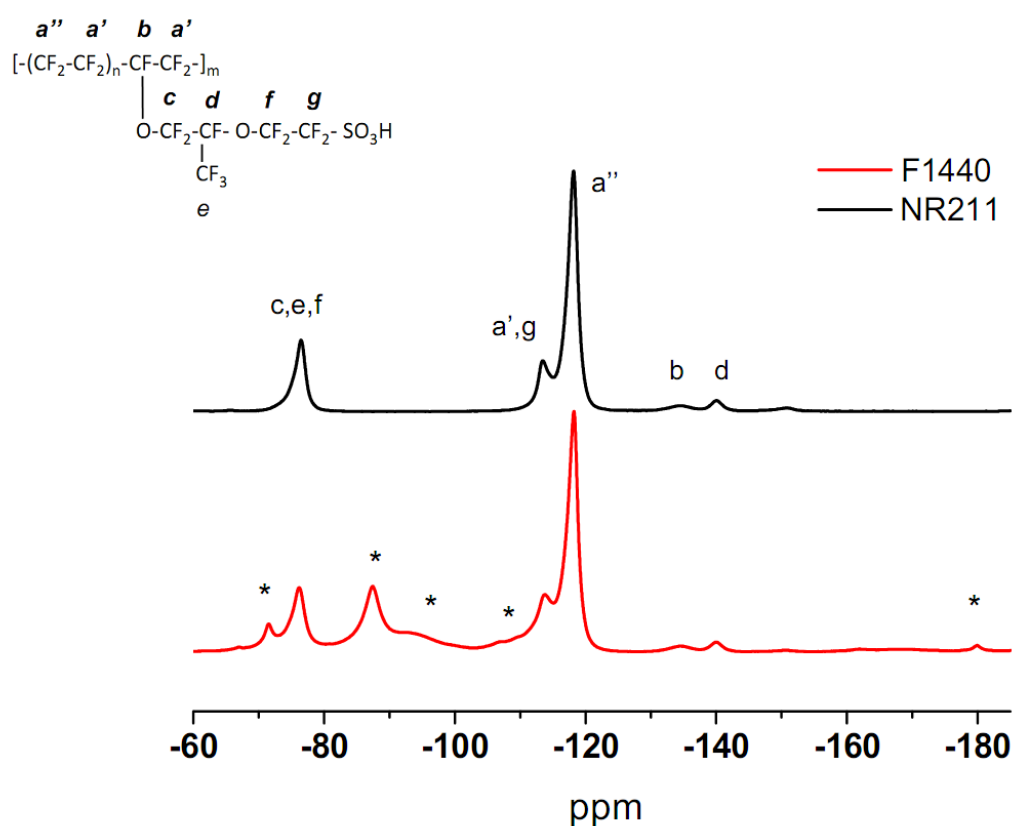


Figure 1: ¹⁹F solid state NMR of NR211[®] and corresponding signals assignments compared to F1440[®] commercial membranes.

The ¹⁹F NMR spectrum of F1440[®] membrane in the range [-60;-190 ppm] (Figure 1) revealed the presence of fluorine atoms referred as b, d at -134 and -140 ppm respectively, the resonance bands from -110 to -120 ppm related to CF₂S (g), CF₂ (a') and CF₂ (a''), and the -76 ppm signal associated to fluorine atoms c, f and e. These signals are characteristics of PFSVE unit in Nafion type membrane as confirmed by the FTIR absorption band at 1057, 983 and 969 cm⁻¹ (Figure 2).

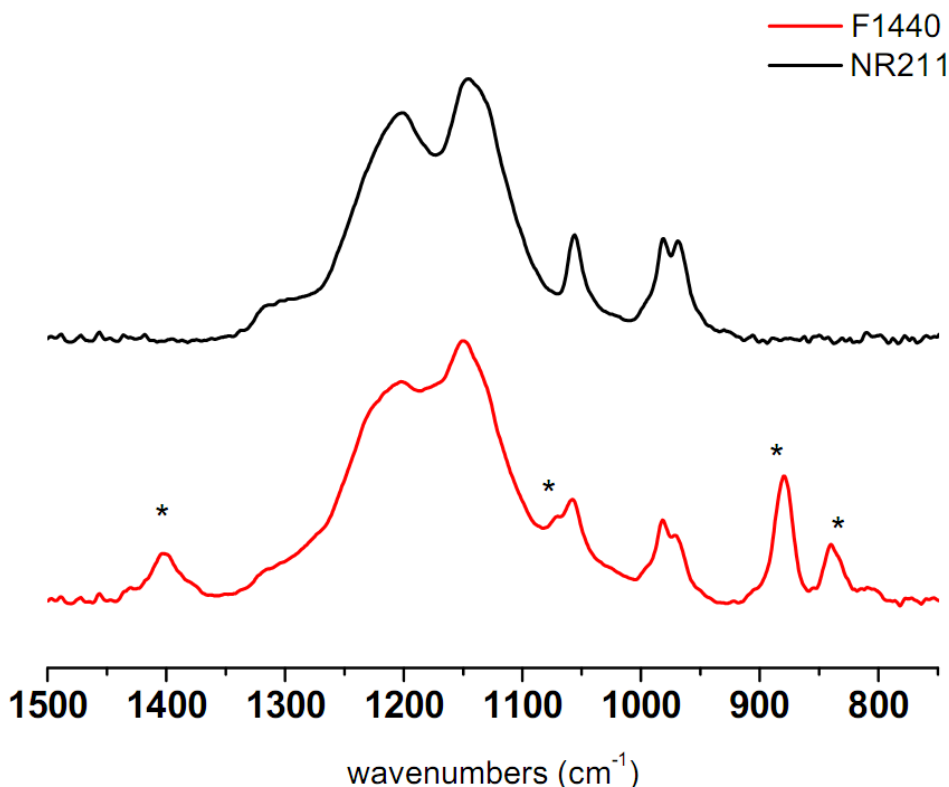


Figure 2 : ATR-IR spectrum of F1440[®] membrane compared to NR211[®].

Nevertheless, compared to chemical LSC membrane, additional ^{19}F NMR signals and FTIR were detected and identified by an asterisk (*) in Figure 1 and Figure 2. Moreover, thank to ^1H NMR shown in Figure 3, the presence of two resonance signals suggested that, in addition to the SO_3H signal at 6,6 ppm, the ionomer presented moieties containing hydrogen atoms giving rise to a signal at 2,5 ppm. In summary, these techniques agree with the presence of VDF segments. The assignments of the different chemical shifts and FTIR absorption bands due to VDF are reported in Table 1. The characteristic peaks centered at -87, -93, -106 and -110 ppm from the deconvoluted ^{19}F NMR spectrum (Figure 4) are attributed to VDF, $\text{CF}_2\text{-CH}_2$ chaining [1-3]. Moreover, the broad peak centered at 2.5 ppm in ^1H solid state NMR spectrum may be assigned to the methylene groups $\text{CF}_2\text{-CH}_2\text{-}$ of the VDF units [1, 4, 5]. However, the tail to head or the reversed tail to tail sequence were not distinguished [1].

In addition, the analysis of ATR-IR spectrum of F1440[®] indicates IR absorption band at 880, 840, 1073 and 1406 cm⁻¹ characteristics of VDF monomer [6, 7].

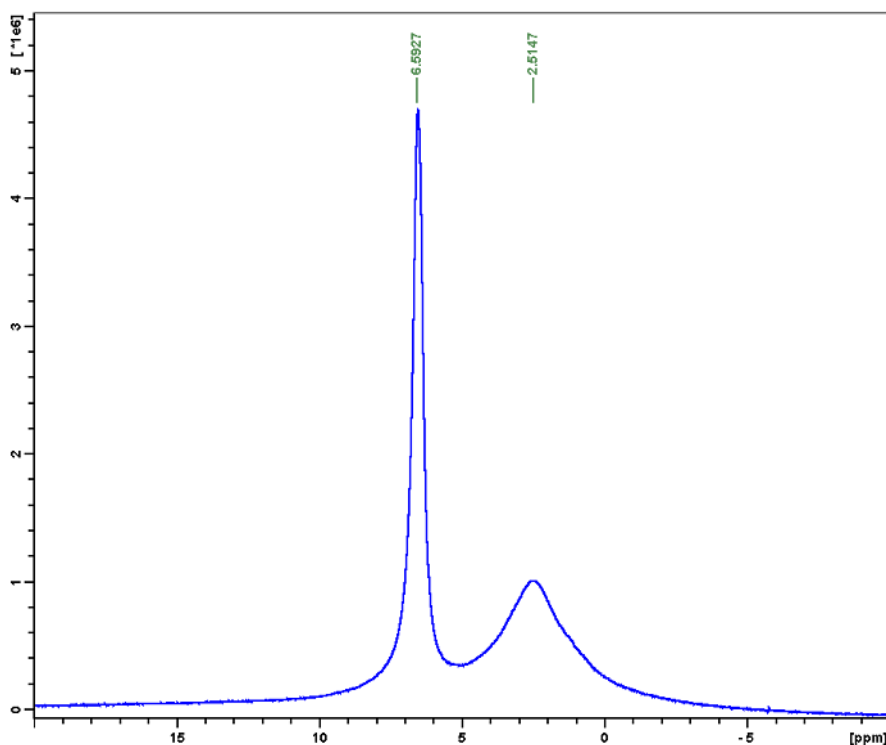


Figure 3: ¹H NMR spectrum of F1440[®] membrane.

Besides, the chemical shifts centered at -71.2 and -183 ppm can be attributed to the presence of trifluomethyl side group CF_3 and main chain CF respectively in the HPF unit [1, 3, 8, 9]. However, the characteristic IR bands of HFP units were not observed due to the overlapping with the PFSVE and VDF high intensity bands [10, 11]. Finally, the chemical structure found for the copolymer is presented in chapter II and III.

Table 1: Specific signals in ^{19}F NMR, ^1H NMR and particular FTIR absorption bands originating from VDF groups and their assignments.

^{19}F NMR (ppm) [1-3, 8, 9]	-87 to -100	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-$
	-106 ; -110	$-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CH}_2\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$
^1H NMR (ppm) [1, 4, 5]	2,5	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$
FTIR (cm^{-1}) [6, 7]	1405	δCH_2
	1073	$\nu_s(\text{CF}_2)$ in VDF
	880	ν (VDF)
	840	$\nu(\beta \text{ phase in VDF})$

Therefore, from the integrals of the signals in the ^{19}F NMR spectrum (Figure 4), the determination of the molar fraction of VDF, HFP and PFSVE units in the terpolymer is given by the following equations:

$$\% \text{ mol of VDF} : I_V / (I_V + I_H + I_P) \times 100$$

$$\% \text{ mol de HFP} : I_H / (I_V + I_H + I_P) \times 100$$

$$\% \text{ mol de PFSVE} : I_P / (I_V + I_H + I_P) \times 100$$

with

$$I_V = I_{(-87.01, -93.04, -99.63, -106.48, -109.18)} / 2$$

$$I_H = I_{(-183)}$$

$$I_P = I_{(-139.5, -134)} / 2$$

The membrane consists of 4, 8, 88 ± 1 percent mol of HFP, PFSVE and VDF unit respectively.

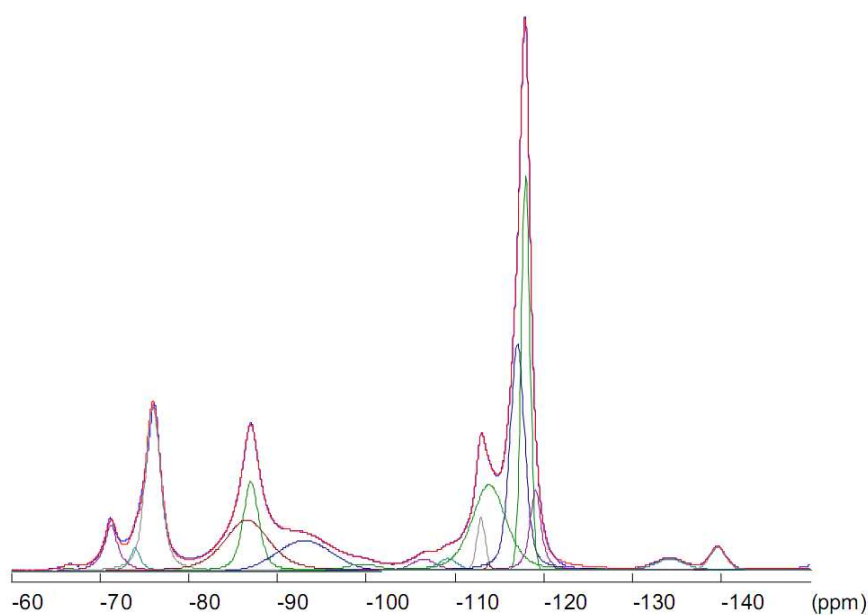


Figure 4 : Deconvoluted Solid state ^{19}F NMR spectrum of F1440[®] membrane.

Finally, Wide angle X-ray diffractogram (WAXS) of F1440 membrane was performed and presented in Figure 5. In addition to the broad diffraction peak at $2\theta = 10\text{--}19^\circ$ due to PFSVE and observed previously in Nafion[®], a peak at around $2\theta = 20.5^\circ$ was attributed to α phase VDF in agreement to literature [12].

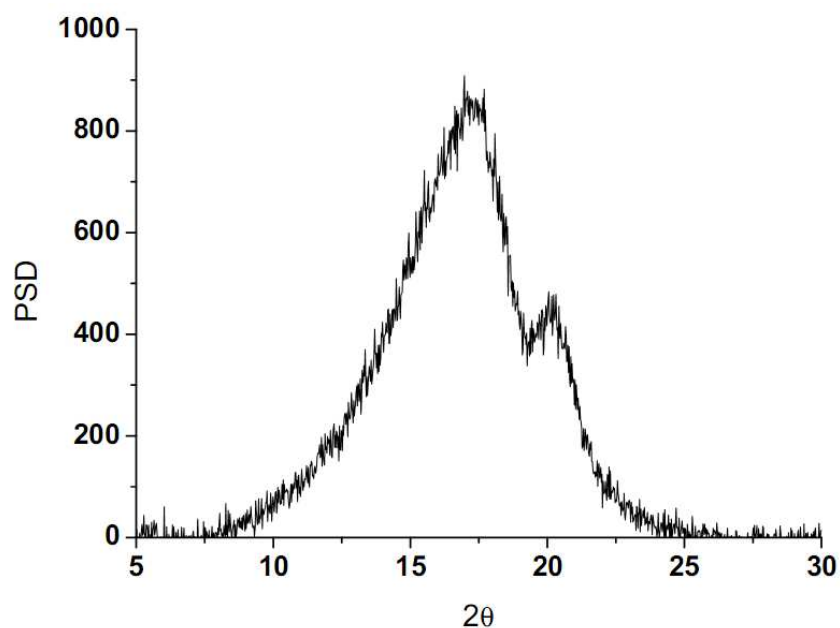


Figure 5: WAXS diffractogram of F1440[®] membrane.

References

1. Sauguet, L., B. Ameduri, and B. Boutevin, *Fluorinated copolymers and terpolymers based on vinylidene fluoride and bearing sulfonic acid side-group*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2007. **45**(10): p. 1814-1834.
2. Holstein, P., U. Scheler, and R.K. Harris, *Semicrystallinity and polymorphism in PVDF: A solid-state ^{19}F n.m.r. investigation*. Polymer, 1998. **39**(20): p. 4937-4941.
3. Gelin, M.-P. and B. Ameduri, *Fluorinated block copolymers containing poly(vinylidene fluoride) or poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) blocks from perfluoropolyethers: Synthesis and thermal properties*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003. **41**(1): p. 160-171.
4. Wang, W. and L. Chen, "Smart" membrane materials: Preparation and characterization of PVDF-g-PNIPAAm graft copolymer. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(3): p. 1482-1486.
5. Hester, J.F., et al., *ATRP of Amphiphilic Graft Copolymers Based on PVDF and Their Use as Membrane Additives*. Macromolecules, 2002. **35**(20): p. 7652-7661.
6. Pawde, S.M. and K. Deshmukh, *Investigation of the structural, thermal, mechanical, and optical properties of poly(methyl methacrylate) and poly(vinylidene fluoride) blends*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(4): p. 2169-2179.
7. Boccaccio, T., et al., *Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy*. Journal of Membrane Science, 2002. **210**(2): p. 315-329.
8. Forsythe, J.S., et al., *Solid state ^{19}F NMR determination of new structure formation in FEP following radiolysis at 300 and 363 K*. Radiation Physics and Chemistry, 2001. **60**(4-5): p. 439-444.
9. Lappan, U., U. Geißler, and U. Scheler, *Chemical Structures Formed in Electron Beam Irradiated Poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) (FEP)*. Macromolecular Materials and Engineering, 2006. **291**(8): p. 937-943.
10. Parada, M.A., et al., *Effects of MeV proton bombardment in thin film PFA and FEP polymers*. Surface and Coatings Technology, 2005. **196**(1-3): p. 378-382.
11. Chae, B., et al., *Spectroscopic and thermal degradation studies of polystyrene grafting onto poly(tetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene) films via electron-beam irradiation*. Vibrational Spectroscopy, 2009. **51**(1): p. 72-75.
12. Mohammadi, B., A.A. Yousefi, and S.M. Bellah, *Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films*. Polymer Testing, 2007. **26**(1): p. 42-50.

Résumé

Ce travail de thèse a pour but l'étude des effets de la contamination cationique sur la membrane électrolyte afin d'élaborer des outils de caractérisation et de diagnostic de cette pollution.

Premièrement, la caractérisation physico-chimique de membranes PFSA commerciales a révélé des paramètres pertinents de structure et de propriété, qui ont été étudiés en fonction de leur dépendance à la capacité d'échange ionique (IEC).

Deuxièmement, les propriétés thermiques des membranes contaminées par des cations ont révélé des changements dépendant fortement de l'acidité de Lewis du cation (LAS). Cette tendance a été corrélée à la nature de l'interaction des différents cations avec les groupements polaires de la chaîne polymère, révélée par FTIR.

Enfin, l'influence du taux de pollution sur les différents paramètres thermiques et structuraux nous a permis de révéler ceux qui sont pertinents non seulement à l'identification mais aussi à la quantification de la pollution. Une application des courbes d'étalonnage a été réalisée sur des membranes vieilles issues de systèmes réels après fonctionnement.

Mots clés : PEMFC, ionomère, structure, capacité d'échange ionique, contamination cationique

Abstract

Understanding the structure of PFSA membranes by establishing calibration curves

The purpose of this study was to experimentally determine the effects of cationic contamination on PEMFC ionomers in order to elaborate characterization tools and new modes for pollution diagnosis.

First, a large series of techniques were used to investigate the properties of commercial PFSA membranes. Distinctive parameters concerning structure and properties were extracted as well as their relationship to ion exchange capacity (IEC).

Second, the thermal properties of cation-contaminated membranes revealed changes that are highly dependent on the Lewis Acid Strength of the cation (LAS). This trend was correlated with the nature of the interaction between the cations and the polar groups of the polymer chain, revealed by FTIR spectroscopy.

Finally, the influence of the pollution level on the thermal and structural parameters allowed us to reveal not only the relevant parameters to the identification but also to the quantification of pollution. An application of the different calibration curves was performed on aged membranes coming from real operating systems.

Keywords: PEMFC, ionomer, structure, ion exchange capacity, cationic contamination